

ÉTUDES PAR ESCA
ET PAR DIFFRACTION DE LA RÉACTION
ENTRE L'ALUMINIUM (SOLIDE, CHAUFFÉ)
ET LE FLUORURE D'HYDROGÈNE GAZEUX

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Oscar Albert PITTON

de

OPPENS (Vaud)

Thèse N° 1783

SCHLEITHEIM

stamm+co, Buch- und Offsetdruck

1976

ÉTUDES PAR ESCA
ET PAR DIFFRACTION DE LA RÉACTION
ENTRE L'ALUMINIUM (SOLIDE, CHAUFFÉ)
ET LE FLUORURE D'HYDROGÈNE GAZEUX

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

Oscar Albert PITTON

de

OPPENS (Vaud)

Thèse N° 1783

SCHLEITHEIM

stamm + co, Buch- und Offsetdruck

1976

La Faculté des Sciences, sur le préavis de Messieurs C. K. JØRGENSEN, professeur ordinaire et directeur de thèse et H. BILL, professeur extraordinaire (Dpt de Chimie physique) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 8 novembre 1976

Le Doyen
Jean MULLER

Thèse No 1783



Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées principalement dans les laboratoires d'Alusuisse à Neuhausen et en partie dans les laboratoires de chimie de l'Université de Genève, sous la direction du Professeur C.K. Jørgensen.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur C.K. Jørgensen, pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné.

Je remercie la direction du Centre de Recherches de l'Aluminium Suisse SA à Neuhausen am Rheinfall pour m'avoir autorisé à entreprendre ce travail.

Mes remerciements vont également au Dr. H. Berthou pour son active collaboration, au PD Dr. Y. Baer et P. Cohn de l'Ecole Polytechnique de Zürich qui m'ont fait bénéficier de leurs conseils dans le domaine de l'ESCA et à Monsieur H. Stauffer, physicien aux Ateliers de Sécheron, pour sa participation aux mesures électriques.

Enfin, je remercie les nombreuses personnes qui m'ont apporté leur concours personnel, tout particulièrement Madame Rita Hufschmitt.

S O M M A I R E

1. Introduction

2. Etude bibliographique

- 2.1 Réaction fluorure d'hydrogène-aluminium
- 2.2 Propriétés du fluorure d'hydrogène
- 2.3 Propriétés des fluorures d'aluminium

3. Partie expérimentale

- 3.1 Préparation des échantillons
 - 3.1.1 Contrôle de l'état de surface des échantillons
- 3.2 Préparation de la phase gazeuse
 - 3.2.1 Distillation du fluorure d'hydrogène
 - 3.2.2 Analyse de la phase gazeuse
- 3.3 Appareillage de fluoruration
 - 3.3.1 Difficultés opératoires
 - 3.3.2 Dispositif de fluoruration et mode opératoire
- 3.4 Spectromètre à photoélectrons induits par des rayons X
 - 3.4.1 Principe de base
 - 3.4.2 Description du spectromètre
 - 3.4.3 Etalonnage
 - 3.4.3.1 Isolants-charges
 - 3.4.4 Analyse quantitative
 - 3.4.5 Etudes de cinétique
- 3.5 Examens microscopiques
 - 3.5.1 Microscopie électronique
- 3.6 Mesures du poids de fluorure formé
- 3.7 Mesure des caractéristiques électriques des couches de corrosion

4. Analyse des oxydes et hydroxydes d'aluminium sur les surfaces d'échantillons métalliques polis

- 4.1 Généralités sur les hydroxydes et oxydes
 - 4.1.1 Hydroxydes
 - 4.1.2 Oxydes
 - 4.1.3 Oxydes et hydroxydes à la surface de l'aluminium
- 4.2 Résultats
 - 4.2.1 Traitements des échantillons
 - 4.2.2 Etude comparative par ESCA
- 4.3 Conclusion

5. Réaction du fluorure d'hydrogène anhydre avec les composés inorganiques de l'aluminium

- 5.1 Identification des fluorures d'aluminium
 - 5.1.1 Décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$
 - 5.1.2 Déshydratation du trihydrate $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - 5.1.3 Comparaison des résultats
- 5.2 Réaction des oxydes et hydroxydes d'aluminium avec HF anhydre
- 5.3 Produits formés sur les surfaces de l'aluminium en contact avec HF
- 5.4 Conclusion

6. Réaction de l'aluminium avec HF à pression moyenne

- 6.1 Forme des courbes d'avancement
 - 6.1.1 Effet de la pollution de HF par l'air et de l'état de surface des échantillons sur la vitesse de réaction
 - 6.1.1.1 Remarque sur la pollution par l'eau au-dessus de 500 ppm

- 6.2 Effet de la température sur les courbes de vitesse
- 6.2.1 Observations métallographiques des films formés
- 6.3 Influence de la pression
- 6.4 Conclusion
- 7. Réaction de l'aluminium avec le fluorure d'hydrogène anhydre à basse pression
 - 7.1 Influence de l'état de surface
 - 7.1.1 Résultats
 - 7.1.2 Conclusions relatives à l'effet du polissage chimique sur la fluoruration
 - 7.2 Influence de la température
 - 7.2.1 Résultats
 - 7.3 Discussion et interprétation des résultats
 - 7.3.1 Intensités et épaisseur des films
 - 7.3.2 Taux de conversion
 - 7.3.3 Croissance des couches de fluorure
 - 7.3.3.1 Germination initiale
 - 7.3.3.2 Forme des courbes d'avancement et comportement de l'oxyde
 - 7.4 Conclusion relative aux réactions à basse pression
- 8. Comportement des couches de fluorure soumises à des tensions électriques
 - 8.1 Tension de claquage des films minces de fluorure
 - 8.1.1 Dispositif expérimental
 - 8.1.2 Résultats
 - 8.2 Mesure de l'angle de perte et de la capacité
 - 8.2.1 Dispositif expérimental
 - 8.2.2 Résultats
 - 8.3 Conclusion relative au comportement des couches de fluorure soumises à des tensions électriques



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Introduction

Ce travail a comme objet l'étude de la réaction entre les surfaces de l'aluminium à l'état solide et le fluorure d'hydrogène gazeux. Le domaine exploré étant plus particulièrement celui des basses pressions et des températures élevées, inférieures au point de fusion du métal.

L'intérêt de ce travail est de contribuer d'une part à l'étude du comportement de l'aluminium en contact avec le fluorure d'hydrogène et d'étudier d'autre part certaines propriétés de la couche de fluorure produite au cours de la réaction. Cette réaction est mal connue et n'a pas été, à notre connaissance, l'objet d'une recherche fondamentale ; seuls des travaux de caractère technologique ont été publiés.

Par le fait que les surfaces d'aluminium soient constamment recouvertes d'une couche d'oxyde très mince (10 à 50 Å) se formant instantanément, même sous ultra-vide à température ordinaire, nous avons été forcé d'étudier son influence sur le déroulement de la réaction.

Etant donné les faibles épaisseurs des films considérés, nous avons dû recourir à la spectroscopie électronique induite (ESCA, XPS), à la microscopie électronique et à la diffraction électronique. La combinaison de ces méthodes a également été choisie à cause de la complémentarité de leurs informations ; les différentes formes cristallines peuvent être identifiées par la diffraction électronique, tandis que les produits amorphes, transparents pour cette

dernière, sont parfaitement détectés par ESCA.

L'information donnée par la spectroscopie électronique induite est particulièrement instructive dans notre cas, car tous les composés de l'aluminium participant à la réaction peuvent être parfaitement séparés dans les spectres observés, ce qui permet de suivre facilement l'évolution de chacun d'eux avec l'avancement de la réaction.

Par ailleurs, afin d'identifier les produits obtenus, nous avons fait une étude comparative des différents oxydes d'aluminium obtenus par déshydratation des hydroxydes, ainsi qu'une étude sur la décomposition thermique de certains fluorures.

2. Etude bibliographique

2.1 Réaction fluorure d'hydrogène-aluminium

L'étude de la fluoruration de l'aluminium par le fluorure d'hydrogène n'a fait l'objet que d'un nombre limité de publications [1]. Tandis que la fluoruration d'autres métaux par le fluor et le fluorure d'hydrogène, tels que le Cu et le Fe a été étudiée par différents auteurs [2] à [6].

Des études de cinétique aluminium-fluorure d'hydrogène ne nous sont pas connues. L'oxydation par contre a fait l'objet de travaux très importants.

2.2 Principales propriétés du fluorure d'hydrogène

D'une manière générale, les études faites avec le fluor et ses composés sont assez récentes, elles se sont particulièrement développées durant ces 20 dernières années [7] [8] grâce à la découverte de produits résistants tels que les alliages à base de nickel et cuivre (Inconel, Monel) et de matières plastiques fluorées (polytetrafluoroéthylène (PTFE), polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), etc. L'aluminium peut être utilisé lorsque le fluorure d'hydrogène ne contient pas d'humidité.

Le fluorure d'hydrogène doit être manipulé avec beaucoup de précaution : lorsqu'il entre en contact avec la peau,

il pénètre rapidement dans les tissus et occasionne des brûlures qui sont toujours très longues à soigner. A l'état gazeux, il est extrêmement toxique et il faut prendre de sévères mesures de protection lorsque l'on travaille avec HF anhydre (AHF, anhydrous hydrogen fluoride).

A des températures comprises entre $- 33,2^{\circ}\text{C}$ et $+ 16,8^{\circ}\text{C}$, on a l'équilibre $6\text{HF} \rightleftharpoons (\text{HF})_6$ tandis que l'on est en présence du monomère HF au-dessus de 100°C .

Le fluorure d'hydrogène anhydre commercial est livré liquide dans des bouteilles en acier avec une pureté qui peut atteindre 99,9 %. On peut le purifier par distillation fractionnée [9] [10]. AHF a une pression de vapeur donnée par la relation [11]:

$$\log P(\text{mmHg}) = - 1,3428 - \frac{947,26}{T} + 3,033 \log T$$

Les impuretés que le produit commercial peut contenir sont H_2SiF_6 , SO_2 , H_2SO_4 , H_2O , O_2 , CO_2 .

Les principales propriétés physiques de AHF sont données dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1 : Principales propriétés du fluorure d'hydrogène anhydre

		réf.
Température de fusion	: $- 83,37 (^{\circ}\text{C})$	[13]
Température d'ébullition	: $19,51 (^{\circ}\text{C})$	[12]
Chaleur de fusion à $- 83,37^{\circ}\text{C}$	: 939 (Cal/mole)	[13]

Chaleur de vaporisation (19,51°C) :	1785 (cal/mole)	[14]
Densité à 25°C liquide :	0,9576 (g/cm ³)	[15]
vapeur saturée à 25°C :	3,553 (g/l)	[12]
Viscosité à 0°C :	0,26 (cP)	[18]
Constante diélectrique à 0°C :	83,6	[17]
Tension superficielle à 19,51°C :	8,6 dyne/cm	[16]
Conductivité à 0°C :	$1,6 \cdot 10^{-6}$ mho/cm	[19]

2.3 Propriétés des fluorures d'aluminium

Le plus connu de ces fluorures est le trifluorure qui a été étudié avec beaucoup d'attention, c'est un des produits de base pour l'électrolyse de l'aluminium. Le trifluorure d'aluminium anhydre AlF_3 est indexé dans le système rhomboédrique et correspond au groupe d'espace $R\bar{3}2 - D_3^7$ avec $2(\text{AlF}_3)$ par maille unitaire. Les atomes d'aluminium sont coordonnés à 6 atomes de F disposés sous forme d'octaèdres, ceux-ci sont reliés entre eux par leurs sommets. L'espace libre peut facilement être occupé par des molécules de H_2O [20], [21].

L'existence de $\gamma\text{-AlF}_3$ indexé dans le système tétragonal a été démontré pour la première fois par D.B. Shinn [22] qui l'a obtenu en décomposant le $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ à 400°C.

Fig. 1

Maille du
fluorure d'aluminium
 AlF_3 , rhomboédrique

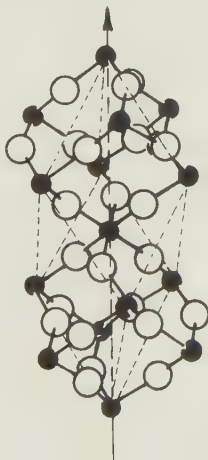


Tableau 3 : Principales propriétés du trifluorure anhydre [23]

Température de sublimation	1272°C	
Pression de vapeur à 1000°C	6,9 mmHg	[24]
Chaleur de sublimation à 25°C	71,2 kcal/mole	
Chaleur de formation à 25°C	- 360,8 kcal/mole	
Entropie à 25°C	15,88 cal (°C) ⁻¹ mole ⁻¹	
Densité	3,10 g/cm ³	
Solubilité dans H ₂ O	0,41 % poids	
Constante diélectrique	6	[25]

Parmi les composés hydratés du trifluorure d'aluminium nous trouvons $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, il y en a d'autres donc l'existence n'a pas été bien définie [26].

Le trihydrate existe sous deux formes allotropiques α et γ [27]. $\text{AlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est connu sous le nom de fluellite ; il est stable et a été trouvé à la base des colonnes d'épurateurs industriels. Ces colonnes étaient en contact avec un flux de gaz contenant 2 % de HF traversant une solution d'acide chlorhydrique portée à ébullition et dans laquelle env. 5 % de AlCl_3 était présent. Le monofluorure d'aluminium AlF n'est obtenu qu'à haute température et à l'état gazeux suivant la réaction $2\text{Al}(l) + \text{AlF}_3(g) = 3\text{AlF}(g)$ $T > 1000^\circ\text{C}$ [29]. Le composé AlF_2 a été également observé.

Il existe également des fluorures comportant des groupements hydratés tels que $\text{Al}_{1,65}(\text{OH})_{1,35} \cdot 0,375\text{H}_2\text{O}$ [31] et $\text{AlF}_{1,96}(\text{OH})_{1,04}$ [32]. Ces deux composés ont été indexés dans le système cubique et ont des valeurs de d très voisines.

Fig. 2

γ -AlF₃, projection
le long de l'axe a

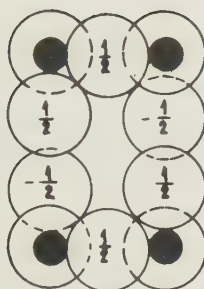


Tableau 2 : Paramètres des trifluorures anhydres γ -AlF₃
et α -AlF₃

γ -AlF ₃	α -AlF ₃
tétragonal : $a_0 = 3,55 \text{ \AA}$ $C_0 = 6,02 \text{ \AA}$	rhomboèdre bimoléculaire: $a_0 = 5,039 \text{ \AA}$, $\alpha = 58^\circ 31'$ rhomboèdre unimoléculaire (octaèdre) : $a_0 = 3,508 \text{ \AA}$, $\alpha = 88^\circ 49'$ maille pseudo hexagonale : $a_0 = 4,914 \text{ \AA}$, $C_0 = 12,449 \text{ \AA}$
Distances interatomiques $\text{\AA}$	
Al-F 1,77	Al-F 1,79
F-F	F-F 2,53
Al-Al 3,508	Al-Al 3,508

3. Partie expérimentale

3.1 Préparation des échantillons

L'aluminium utilisé était de pureté 5N (6 ppm Si, 3 ppm Fe). Pour la plupart de nos essais, nous avons pratiqué l'électropolissage des surfaces avec une solution contenant un mélange d'éthanol et d'acide perchlorique. Les échantillons polycristallins étaient ensuite laissés plusieurs jours dans un dessiccateur avant d'être exposés au gaz corrosif, ceci afin d'obtenir une couche uniforme d'oxyde. Dans certains cas, les échantillons ont été traités dans une solution 0,1 M NaOH à environ 50°C pendant 2 min pour être ensuite neutralisés dans une solution 8M HNO₃ à 70°C pendant 3 min. puis rincés dans l'eau distillée et dans l'alcool.

3.1.1 Contrôle de l'état de surface des échantillons

Après les traitements de polissage décrits ci-dessus, les surfaces ont été contrôlées par ESCA (§ 3.4). L'analyse des spectres obtenus sur les surfaces électropolies a révélé la présence de chlore $ICl(2p_{3/2}) = 204.7 \text{ eV}$ (l'intensité relative donne environ 3 % de Cl par rapport à l'Al), si l'on compare cette valeur I avec les valeurs données par les tables [33], on en déduit que le perchlorate est réduit en chlorure et qu'il pourrait s'agir de Cl lié à des atomes de carbone. La réduction des perchlorates en surface de l'aluminium a déjà été discutée [34]. Le film d'oxyde formé sur les surfaces polies est généralement amorphe à la diffraction électronique. Il pourrait s'agir d'un gel répondant à la formule $Al(OH)_3$ pouvant contenir plus de trois atomes d'oxygène par aluminium (Chap. 4).

Les analyses XPS (ESCA) ont révélé la présence de différents éléments incorporés dans la couche d'oxyde après polissage chimique. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

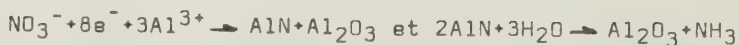
Tableau 5 : Résultats des examens XPS faits sur des surfaces d'aluminium 5N, polies chimiquement.

Traitement	IA12s (eV)	I Al2p (eV)	I O1s (eV)	NO NA1	I(Ainc) (eV)	Ainc	NAinc NA1
I	(123.2) 125.3	(77.8) 80.4	(536.3) 537.2	0.7 2.1	204.6	Cl 2p	0.03
II	(123.1) (125.7)	(78.3) 80.8	(535.9) 537.8	0.7 2.9	270.4	Nals2p ²	0.03
III	(122.8) 125.2	(77.7) 80.3	(535.3) 537.5	- 3.1	405.6 269.9	N1s Nals2p ²	0.3 0.09
IV	(122.3) 125.2	(76.9) 80.4	537.8	4.4	1077.1	Nals	0.5
V	(122.9) 124.0	(76.7) 79.2	536.5	1.4	-	-	-

- I : Electropolissage HClO₄ (71 %) + C₂H₅OH
 II : Polissage avec 0,1 M NaOH, rinçage H₂O, chauffé sous vide 500°C
 III : " " 0,1 M NaOH, rinçage 8M HNO₃, rinçage H₂O
 IV : " " 1 % Na₂CO₃, rinçage H₂O
 V : " mécanique sous atmosphère d'argon
 NO : Nombre d'atomes d'oxygène
 NA1 : Nombre d'atomes d'aluminium
 Ainc : Atomes incorporés
 NAinc : Nombre d'atomes incorporés.

Cette incorporation joue un rôle important sur les propriétés chimiques et physiques de la "couche de polissage" formée. (Voir chapitre 7)

La réduction du nitrate en surface de l'aluminium a déjà été discutée; il n'est pas exclu que le nitrate se transforme en NH_3 selon la réaction proposée par J. Augustynski [35] :



Lors de la réaction $\text{HF} - \text{Al}(\text{surface})$, il faut s'attendre à ce que l'état de surface de l'aluminium poli influence la cinétique. Il est donc judicieux d'identifier avec soin le composé qui a été formé lors du polissage, c'est ce que nous avons tenté de faire au chapitre 4.

3.2 Préparation de la phase gazeuse

3.2.1 Distillation du fluorure d'hydrogène

Le fluorure d'hydrogène HF (99.9 %) utilisé a été livré par GTW München.

Comme indiqué dans la figure 4, HF est entraîné par de l'argon extrêmement pur (99.999 %) à travers l'appareillage de distillation constitué d'éléments en téflon (FEP).

HF a été condensé à -56°C (isopropanol + glace carbonique). Une légère surpression d'argon empêche l'air de pénétrer dans le système et les gaz polluants contenus dans le fluorure d'hydrogène sont éliminés par entraînement. Le soufre a pu être précipité en présence de $\text{AgF} \cdot \text{HF}$. Après trois distillations successives, le distillat a été introduit dans un récipient en nickel pour être ensuite analysé au

moyen d'un spectromètre de masse. Aucune trace de composés soufrés ou de silicium n'a pu être décelée.

3.2.2 Analyse de la phase gazeuse

Le gaz a été contrôlé au moyen d'un spectromètre de masse, Balzers QMG 311, muni d'un analyseur quadrupolaire, type QMA 140, sur lequel la source ionique, composée de 2 cathodes, a été disposée de telle manière que les électrons sont émis perpendiculairement à la direction des ions. Cette disposition permet d'injecter le faisceau moléculaire de gaz dans le compartiment d'ionisation en formant un angle de 90° par rapport aux directions des électrons et des ions.

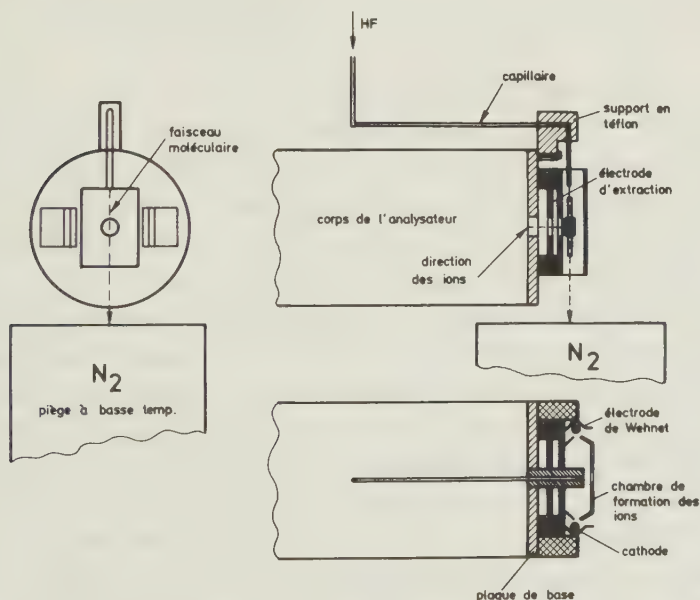


Figure 3 : Dispositif d'analyse du gaz corrosif par spectrométrie de masse

L'avantage du faisceau moléculaire est d'empêcher le gaz corrosif d'entrer en contact avec l'analysateur. Après avoir traversé la source ionique, le gaz est fixé sur un piège à azote liquide (Fig. 3). Ce dispositif nous a permis d'analyser d'une manière continue la phase gazeuse dans le réacteur durant la réaction sans que l'analysateur soit corrodé. Cela a eu cependant le désavantage de compliquer l'étalonnage.

3.3 Appareillage de fluoruration

3.3.1 Difficultés opératoires

Le fluorure d'hydrogène anhydre est extrêmement délicat à manipuler à cause de sa haute toxicité, de son haut pouvoir réactif et de son caractère fortement hygroscopique.

Lorsque l'appareillage est en métal, un des points les plus importants à respecter est l'absence de toute trace d'humidité. Il faut éviter les "points froids" où le gaz peut se condenser et provoquer la corrosion de l'installation lorsque celle-ci est remise à l'air. Il est donc recommandé de chauffer toutes les canalisations en veillant à ce que la température ne soit pas inférieure à 50°C. Après la remise à l'air et avant la mise en route d'une expérience, l'installation doit être étuvée et purgée soigneusement avec HF.

Si l'on prend ces précautions, il est possible d'utiliser de l'acier inoxydable, du fer doux et des joints en aluminium en cuivre ou en indium. En général, les métaux et alliages convenant le mieux pour le travail à hautes températures sont le nickel, le monel et l'inconel. Avec le cuivre et les alliages de cuivre, il faut veiller à ce que la température ne dépasse pas 750°C, car il y a décom-

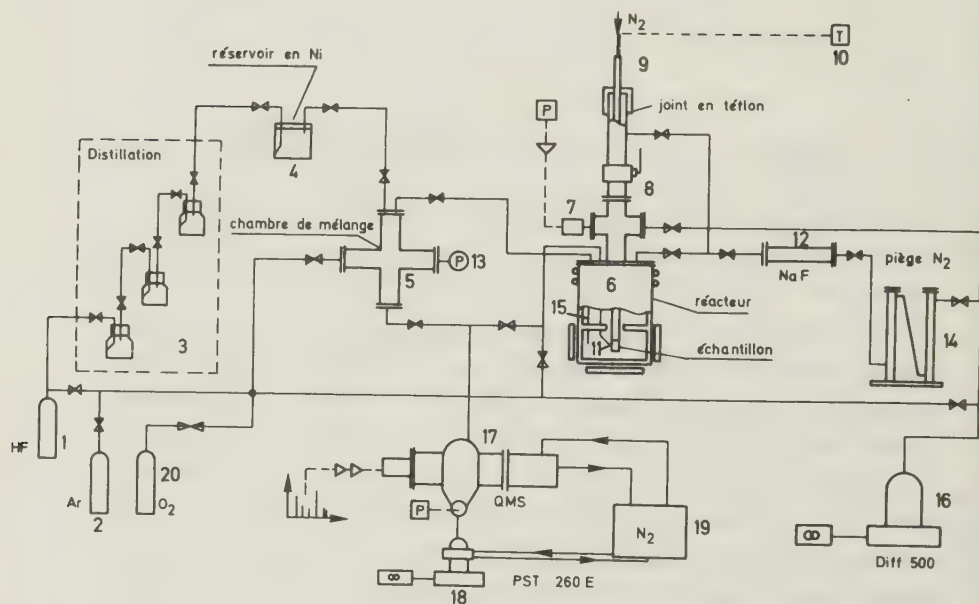
position du CuF_2 [5] en Cu et F_2 . Un dépôt de cuivre peut être obtenu sur les échantillons à étudier. A la suite de cette décomposition, les surfaces métalliques ne sont plus passivées et réagissent à nouveau avec HF. Si le système contient de l'oxygène, il y a formation d'eau, nous avons mesuré jusqu'à 2000 ppm H_2O , créant ainsi une corrosion désastreuse de l'échantillon et de l'enceinte expérimentale. De tels phénomènes ont été observés alors que les parois du réacteur atteignaient 800°C .

3.3.2 Dispositif de fluoruration et mode opératoire

Le schéma de l'appareillage est représenté par la Fig. 4. Le fluorure d'hydrogène purifié, contenu dans le réservoir en nickel "4" est détendu dans la chambre de mélange "5", puis analysé à l'aide du spectromètre de masse "17". Après contrôle de la phase gazeuse, celle-ci est envoyée dans le réacteur "6" par le tube "15" se trouvant près de l'échantillon. En régime dynamique, le gaz est pompé par la pompe à diffusion "16" au travers du piège "12" contenant NaF activé et du piège à azote liquide "14". La pression totale dans le réacteur est contrôlée par la gauge capacitive "7", tandis que les pressions partielles sont vérifiées au moyen du quadrupôle "17". Le gaz à analyser est collecté par un tube en nickel "11" tout près de l'échantillon. Le porte-échantillon "9" est constitué d'un tube en monel poli, fermé à son extrémité par la chambre à échantillon. La température est contrôlée par des thermoéléments chromel-alumel disposés de telle manière qu'ils viennent toucher la surface de l'échantillon. Après chaque réaction, le réactif est éliminé du réacteur et la tige du porte-échantillon est refroidie par injection de $\text{N}_2(\text{g})$ avant d'être retirée. La vanne sphérique "8"

permet le passage de la tige et l'étanchéité du système est assurée, lors de la réaction, par des joints en téflon coniques ajustés au moyen d'une vis de serrage. Ce sas permet d'éviter l'introduction d'air dans le réacteur lors du changement d'échantillon.

Figure 4 : Appareillage de fluoruration



- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Bouteille HF 99,9 % | 11. Collecteur de gaz en Ni |
| 2. Argon 5N | 12. Piège contenant NaF activé |
| 3. Distillation, téflon FEP | 13. Gauge de contrôle de pression |
| 4. Réservoir en nickel | 14. Piège à N ₂ liquide |
| 5. Chambre de mélange | 15. Amenée de la phase gazeuse |
| 6. Réacteur | 16. Pompe à diffusion (500 l/s) |
| 7. Gauge capacitive (10-100 torrs) | 17. Spectromètre de masse |
| 8. Vanne sphérique | 18. Pompe à diffusion (120 l/s) |
| 9. Porte-échantillon en monel | 19. Réservoir d'azote liquide |
| 10. Enregistreurs de temp. | 20. Gaz d'addition |

3.4 Spectromètre à photoélectrons induits par des RX

La technique ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), récemment appelée XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) a été développée par Kai Siegbahn et ses collaborateurs à Uppsala et fut mise au point vers 1965 [36]. Les premiers appareils mis sur le marché datent de 1970 environ.

3.4.1 Principe de base

Les photoélectrons peuvent être émis par plusieurs formes d'excitation; plus particulièrement par les radiations des rayons X mous (XPS) ou par des radiations UV (UPS, ultraviolet photoelectron spectroscopy). L'avantage de XPS est de donner des informations sur les niveaux atomiques et les niveaux moléculaires, c'est-à-dire sur l'interaction des électrons de valence avec les électrons du noyau. On peut ainsi étudier les déplacements chimiques des niveaux atomiques associés à la distribution des charges atomiques dans la molécule. UPS se limite aux niveaux de valence et ne donne pas d'information sur les éléments. La combinaison des deux méthodes peut s'avérer judicieuse [37], [38].

Les radiations d'excitation sont généralement données pour XPS par $\text{AlK}\alpha$ (1487 eV) ou $\text{MgK}\alpha$ (1253,6 eV) et pour UPS par HeII (41 eV) et HeI (21 eV).

Lorsqu'une molécule d'un corps quelconque M est irradiée par un rayonnement électromagnétique, il peut y avoir plusieurs effets [38]. Nous nous occupons ici uniquement des effets libérant des électrons par ionisation directe :

$$\text{Mo} + h\nu = \text{M}^+ + \text{e}^-.$$

L'énergie d'ionisation rend compte du passage de l'état fondamental M_0 du système M à l'état excité M^* , les états d'excitation de M^* dépendent de l'énergie $h\nu$. En utilisant une radiation RX , on atteint des états d'excitation élevés, si bien qu'un électron des couches inférieures peut être extrait. Il se crée ainsi un trou localisé à un atome qui donne en premier lieu des informations sur l'atome lui-même et en second lieu des indications sur le voisinage de l'atome. Une radiation UV donne un état d'excitation de M^* moins élevé, car seuls les électrons de valence sont éjectés. En général, dans le cas des solides, les bandes de valence sont délocalisées ; il n'est pas possible d'avoir des informations spécifiques sur l'atome, mais sur l'ensemble du système.

L'énergie cinétique des photoélectrons est donnée par la relation [40], $E_{cin} = h\nu - I^*$ où I^* est l'énergie de liaison relative au niveau de Fermi. Dans le cas des isolants, il faut tenir compte des effets de charges qui diminuent l'énergie cinétique de plusieurs eV. Ces charges sont positives par le fait que lors du bombardement de l'échantillon avec des RX , les trous formés en surface ne sont pas compensés spontanément, la diffusion des électrons étant trop faible dans la matière isolante.

3.4.2 Description du spectromètre

Nous avons utilisé un appareil Varian IEE-15 dont le fonctionnement a été décrit en détail [41, 42]. Il comporte un analyseur électrostatique sphérique, une chambre d'ionisation, une source de RX et un système de traitement des informations (mini computer Varian 60L). Le vide d'environ $1 \cdot 10^{-7}$ torr est assuré par une pompe

à sublimation de titane, une pompe turbomoléculaire et une pompe à rotation.

3.4.3 Etalonnage

L'étalonnage a été passablement discuté [33, 42, 43, 44]. Il est basé sur le fait que l'on considère la plus haute énergie (par rapport au vide) des électrons 1s du carbone d'hydrocarbures adsorbés en surface d'échantillons isolants, étant égale à 290 eV (dans certains cas exceptionnels cette valeur peut être dépassée (33)). On aura ainsi pour tout composé (isolant ou non) le facteur de correction $Cst = 290 \text{ eV} - I^*Cl_s$, où I^* est la valeur donnée par l'instrument la plus proche de 285 eV (285 eV compense approximativement le niveau de Fermi des électrons Cl_s).

La valeur apparente I , par rapport au niveau cinétique 0, correspond à $I = I^* + Cst$ (st a une signification historique [44] ; elle se rapporte au "scotch tape" et il est bien entendu que les relations mentionnées ci-dessus ont également un sens pour des échantillons appliqués directement sur le porte-échantillon, sans scotch).

3.4.3.1 Isolants-charges

La présence de charges à la surface d'échantillons gêne beaucoup les physiciens et particulièrement les chimistes qui ont rarement à mesurer des conducteurs. L'établissement de ponts collecteurs de charges par évaporation d'or ou de carbone en surface de l'échantillon peut être une solution, mais elle complique passablement la méthode et ne donne aucune garantie. La méthode assez simple proposée par C.K. Jørgensen [33, 44], déjà abordée ci-dessus, consiste à interpréter la charge $\Delta I^* = 0$ comme la différence entre

deux valeurs I^*CIs généralement observables à la surface d'échantillons isolants qui ont été mis à l'air (les hydrocarbures sont toujours présents, même après étuvage à 10^{-11} torr).

L'énergie par rapport au vide devient dans le cas d'isolants : $I' = I - \phi = I^* + Cst - \phi$, on pose également que $290 \text{ eV} - I^*CIs$ (le plus éloigné de 285 eV) = (Cst) et l'on a alors pour tout atome A, $I' = I^*(A) + (Cst)$ où $I^*(A)$ est l'énergie des photo-électrons de l'atome (A) mesurée par l'appareil.

La valeur I' donne des résultats reproductibles avec une erreur de $\pm 0,2 \text{ eV}$. C'est la valeur généralement donnée dans nos tables.

3.4.4 Analyse quantitative

Une analyse semi-quantitative peut être envisagée en se référant à la mesure des intensités relatives [45] données en (w) Wagner [46]. L'intensité de Fls a été prise comme valeur unité (Fls = 1,00 w, Ols = 0,6 w, Nals = 2,0 w, etc.). L'utilisation des intensités relatives pour l'analyse quantitative donne des résultats avec une précision de l'ordre de 40 %.

3.4.5 Etudes de cinétique

Les réactions entre les surfaces d'aluminium ont pu être suivies sans que les échantillons soient remis à l'air, ceci au moyen d'une chambre à réaction étuvable reliée directement à l'analysateur du spectromètre. L'échantillon était chauffé sous vide (10^{-6} torr), puis mis en contact avec le gaz. Un sas, entre la chambre et l'analysateur, évitait l'introduction de gaz corrosif dans le spectromètre.

3.5 Examens microscopiques

Les études morphologiques des surfaces ont été effectuées par microscopie optique, microscopie électronique et par microscopie à balayage après que les échantillons aient été remis à l'air.

3.5.1 Microscopie électronique

Nous avons utilisé un appareil Philips EM 300 avec lequel nous avons fait des observations par transmission, diffraction et réflexion. Les examens par transmission ont été possibles après avoir détaché le film de fluorure d'aluminium dans une solution de méthanol contenant 3 % (vol.) de Br_2 . Les films ainsi obtenus avaient des épaisseurs variant entre 100 et 1000 Å. Par réflexion [47], nous avons obtenu la diffraction de la vraie surface corrodée, ceci nous a permis de comparer avec les résultats obtenus par transmission.

3.6 Mesure du poids de fluorure formé

Les échantillons ont été pesés avant et après la corrosion à l'aide d'une microbalance Mettler. Les éprouvettes corrodées ont été pesées dès leur sortie du réacteur après les avoir mises en équilibre de température dans un dessiccateur. La précision des micropesées étaient d'environ $15 \mu\text{g}$.

3.7 Mesures des caractéristiques électriques des couches de fluorure

Les éprouvettes corrodées ont été soumises à des tensions alternatives (50 Hz) variant entre 10 et 600 V. Afin de

former une électrode intimement liée au diélectrique, nous avons évaporé une couche d'or d'environ 1000 Å sur les grandes faces des éprouvettes (dim. 25 x 15 x 1 mm). Les échantillons ont ensuite été introduits dans une cellule de mesure reliée à un pont de Schéring (Tettex) où nous avons procédé à des mesures de $\text{tg } \delta$ et de capacités.

4. Analyse des oxydes et hydroxydes d'aluminium sur les surfaces des échantillons métalliques polis

Afin d'identifier le type d'oxyde ou d'hydroxyde généralement présent sur les surfaces d'échantillons en aluminium polis chimiquement, nous avons fait une étude comparative par ESCA, diffraction électronique et RX avec des oxydes et hydroxydes cristallins, obtenus selon des méthodes connues. Les résultats sont donnés dans les tableaux 6a et 6b et les figures 5 et 6.

4.1 Généralités sur les hydroxydes et oxydes

4.1.1 Hydroxydes

Ils répondent tous à la formule générale $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ et sont difficilement différenciables, si ce n'est le nombre de molécules d'eau qui peut être légèrement supérieur à 3 dans le cas de la bayerite ou légèrement inférieur pour la nostrandite. Ils dérivent de gels contenant plus de $3\text{H}_2\text{O}$ (ils sont formés généralement lorsque l'aluminium ou l'oxyde est dissout dans une solution caustique [48], qui se transforment en $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ (bayerite), $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (hydragillite) et $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (nostrandite), lorsqu'ils perdent de l'eau. La déshydratation de ces derniers par légère augmentation de la température, conduit à la boehmite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ou AlOOH).

4.1.2. Oxydes

Les oxydes susceptibles d'exister à la surface de l'aluminium sont du type : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ils contiennent tous un nombre différent de molécules d'eau, leurs surfaces sont actives et ils sont de bons isolants. La présence de produits correspondant aux autres modifications telles que : α , θ , et $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne semble pas possible à des températures inférieures à 800°C .

4.1.3 Oxydes et hydroxydes à la surface de l'aluminium

Le film d'oxyde naturel formé aux conditions normales dans l'air est généralement amorphe, il est voisin de γ - Al_2O_3 et de AlOOH avec déficience d'eau [53, 54, 57]. Plongés dans l'eau bouillante, les surfaces se recouvrent d'un produit se rapprochant de la boehmite et pouvant contenir entre 18 et 45 % d'eau [55, 56]. L'épaisseur d'un tel film est de quelques centaines d'Å, tandis que celle du film naturel ne dépasse pas 50 Å. Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe 3.1.1, le polissage chimique des surfaces du métal forme des films caractéristiques pouvant influencer les réactions gaz-métal, car leurs propriétés chimiques et physiques sont différentes. Ces différences de propriétés sont visibles dans la fig. 5, par le déplacement important des énergies de liaison des photoélectrons $\text{O}1s$, $\text{Al}2s$, $\text{Al}2p$.

4.2 Résultats

4.2.1 Traitements des échantillons

La couche anodisée a été obtenue dans une solution 1M H_3BO_3 avec une tension de 30 V afin d'obtenir une couche d'environ 400 Å. L'électropolissage et les différents traitements dans NaOH et HNO_3 ont été déjà vus au paragraphe 3.1. Le film d'oxyde "fresh" a été obtenu par polissage mécanique de l'échantillon sous atmosphère d'azote, puis exposé 20 sec à l'air pendant son transfert dans le spectromètre.

4.2.2 Etude comparative par ESCA

La fig. 5 montre un phénomène intéressant qui avait déjà été observé par Freund [58] lors de la déshydratation de la serpentine et de la chrysolite, c'est-à-dire la diminution des énergies cinétiques $\text{I}'\text{Al}2s$, $\text{I}'\text{Al}2p$ et $\text{I}'\text{O}1s$ avec la déshydratation. Cet effet est accompagné de l'élargissement des signaux (fig. 6).

Il apparaît à première vue, que la diminution de l'énergie de liaison I est liée à la perte en eau. α -Al₂O₃ présente une situation assez surprenante ; il ne contient pas d'eau et sa structure est plus stable que les autres oxydes (pas de réaction avec HF, chap. 5), nous aurions attendu des valeurs de I plus basses et des valeurs δ et θ plus élevées que pour les autres oxydes. Cela nous laisse supposer que non seulement la perte en eau influence le déplacement de I, mais il existe des modifications structurales induisant une redistribution des charges électriques entre le métal et l'oxygène. Nous pensons que les valeurs élevées de I dans les hydroxydes proviendraient des fortes liaisons hydrogène. L'effet de charge ne semble pas avoir une grande influence sur I (θ plus faible pour α -Al₂O₃). D'autre part, les différences entre les oxydes peuvent être dues, en dehors de la perte en eau, à la disposition du cation Al³⁺ qui peut occuper des sites tétraédriques et octaédriques accompagnés de lacunes partiellement polarisées, formées par le départ d'eau. Ceci peut ainsi entraîner des variations de l'énergie de Madelung. La contamination fixée en surface lors de la mise à l'air des échantillons ne semble pas jouer un rôle sensible sur I. Le fait que I_{01s} varie plus fortement que I'Al_{2s} et I'Al_{2p} peut être attribué à l'effet de relaxation.

Le déplacement linéaire des hydroxydes β -Al(OH)₃, γ -Al(OH)₃ et α -Al(OH)₃ est certainement dû à la déshydratation des composés placés dans le vide lors de la mesure. Il est tout de même surprenant de constater que la déshydratation des hydroxydes est linéaire avec : $(\delta I'Al_{2s}) \quad \theta I'Al_{2p} / \delta I'O_{1s} = 1$, de la bayerite à l'hydrargillite. Cette pente change fortement lorsque l'on passe de α -Al(OH)₃ à AlOOH et tend vers zéro (I'O_{1s} variant beaucoup plus que I'Al_{2s} et I'Al_{2p}). Ce déplacement de I'O_{1s} est accompagné par l'apparition de charge θ et d'un élargissement de δ .

Un autre effet intéressant est le déplacement des valeurs de I sous l'effet du rinçage dans l'eau distillée à 100°C après polissage de la surface dans une solution 1 % Na₂CO₃. Les surfaces qui ont été traitées dans une solution 0,1M NaOH, rincées dans

l'eau distillée à 20°C et chauffées sous vide à 500°C, puis sans être remises à l'air mesurées à température ambiante, donnent des valeurs de I très élevées. Ceci pourrait être dû à la formation d'aluminate anhydre.

Si l'on se réfère à ce qui a été dit au paragraphe 4.1.3, il n'est pas surprenant d'observer que les couches d'oxydes formées après plusieurs mois d'exposition du métal à l'air (H = 45 %) au C.N. et celles obtenues par traitement à l'eau bouillante donnent des valeurs de I proches de AlOOH synthétique. Le film fraîchement formé, qui contient peut-être moins d'eau, a des énergies plus basses. L'oxyde formé par oxydation anodique se rapproche plus des hydroxydes avec éventuellement moins d'eau.

Le rinçage de la surface d'aluminium dans une solution nitrique fixe une telle quantité d'azote (tableau 6b) que l'on peut s'attendre à ce qu'il influence la position des pics. La position des énergies de liaison mesurée à la surface d'un échantillon poli dans 1 % Na₂CO₃ et rincé à 20°C avec H₂O était attendue. Le produit de surface a la forme d'un hydroxyde amorphe ou gel du type Al₂O₃·xH₂O, avec x > 3. Le film formé après électropolissage contient du Cl, ce qui pourrait expliquer sa position.

La figure 6 représente les largeurs δ mesurées sur les pics des photoélectrons Al2p, Al2s et O1s. Elle montre un élargissement systématique de δ avec l'accroissement de I. Cet effet peut être attribué à différents phénomènes. La valeur δ ayant été définie [33] comme la racine de la somme de contributions quadratiques qui tiennent compte du temps de vie de lacunes électroniques dans les couches atomiques (principe d'incertitude d'Heisenberg), de l'effet Franck Condon (transitions électroniques verticales sans modification importante des distances internucléaires [59] et de la résolution du spectromètre. Il apparaît [53] que la variation de δ est principalement due à Franck-Condon, mais nous pensons que la distribution des charges contribue également à l'élargissement

des pics. Les distortions du réseau et le champ cristallin n'ont pas d'effet sensible sur les valeurs de $\delta(1[60])$. Il est intéressant de noter que, d'une manière générale, les films minces de fluorure et d'oxyde sur les surfaces du métal ont des valeurs de $\delta(1)$ plus basses que pour les poudres, ceci étant certainement dû à ce que les charges sont moins dispersées que sur les échantillons pulvérulents. Les oxydes γ , χ , η et θ sont connus par la réactivité de leurs surfaces. Ils sont capables d'adsorber des corps étrangers lorsqu'ils sont mis à l'air. La dispersion de cette adsorption peut provoquer l'élargissement des pics. Il est finalement intéressant de constater que les oxydes amorphes, formés en surface de l'aluminium par le polissage chimique, se trouvent presque tous sur une même ligne (fig. 5).

4.3 Conclusion

L'analyse comparative par ESCA des produits amorphes, non identifiables par diffraction électronique, nous a montré que les surfaces d'aluminium polies par des procédés chimiques, étaient recouvertes de films composés d'oxydes du type $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, pollués par l'incorporation d'éléments tels que Cl, N, Na, B (tableaux 6a et 6b). L'épaisseur des films d'oxyde est variable (tableau 6b où O/Al est le rapport des intensités relatives entre le signal du métal et celui de l'oxyde), elle est passablement diminuée par un rinçage dans HNO_3 et l'eau bouillante rend la couche si épaisse que le métal n'est plus visible. L'électropolissage semble rendre de moins bons résultats qu'après rinçage dans HNO_3 à $80^\circ C$ (voir chapitre 7.3)

Nous pensons que les déplacements des énergies lors de la déshydratation des hydroxydes, sont dues aux lacunes partiellement polarisées, provenant du départ de molécules d'eau impliquant des variations de charges sur l'atome d'aluminium et aux liaisons hydrogène qui sont très fortes dans les hydroxydes.

Compounds	x-ray powder pattern and electron diffraction	λ (eV)	Contamination
α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ , rhomb.	1,5	---
γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ , cub.	2,4	α -Al ₂ O ₃ (trace)
η -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃ , cub.	2,9	---
χ -Al ₂ O ₃	χ -Al ₂ O ₃ , hex.	2,6	---
θ -Al ₂ O ₃	θ -Al ₂ O ₃ , monocl.	2,0	---
Böhmite Al ₂ O ₃ · H ₂ O	böhmite, orthor.	2,5	γ -Al ₂ O ₃ (~20 %)
Al anodized (H ₃ BO ₃)	amorphous to elect.diff.	-	I'Bls ~ 198 eV (trace)
aged natural oxide film on laminated Al-sheet	amorphous to elect.diff.	-	no visible contamination other than O and C
freshly formed oxide film on Al-sheet	---	-	do.
Al-sheet etched with Na ₂ CO ₃ at 100°C, rinsed with H ₂ O at 20°C	amorphous to elect.diff.	-	I'Nals = 1077.2 eV (~11 % relative to Al)
Al-sheet etched with Na ₂ CO ₃ , 100°C, rinsed with H ₂ O, 100°C	amorphous to elect.diff. (AlOOH)?	1,5	no trace of Na
Al-sheet etched with NaOH at 70°C rinsed with H ₂ O, 20°C and heated 20 min. at 500°C in vacuum	amorphous to elect.diff.	-	I'Nals 2p ² = 269,4 eV (~2,5 % relative to Al)
Al-sheet etched with NaOH at 70°C, washed H ₂ O, 20°C and treated with 8M HNO ₃ 3 min. at 80°C	---	-	I'Nals 2p ² = 269,9 eV (~7%) I'Nls = 405,6 eV (~25%)
Al-sheet electropolished in a solution of HClO ₄ + C ₂ H ₅ OH, 30 V	amorphous to elect.diff.	-	I'Cl 2p = 203,1 eV (~3 %)
Hydrargillite α -Al(OH) ₃	hydrargillite, monocl.	-	bayerite
Bayerite β -Al(OH) ₃	bayerite, monocl.	-	hydrargillite + nostrandite
Nostrandite γ -Al(OH) ₃	Nostrandite	-	hydrargillite

Tableau 6a

Tableau 6b

composés	I* Cst eV	Cst eV	I' Al2s eV	δ eV	I' Al2p eV	δ eV	Al	I' O1s eV	δ eV	O/Al
α -Al ₂ O ₃	285.7 287.2	2.8	124.2	1.3	79.5	1.0	1	536.3	1.1	3
γ -Al ₂ O ₃	285.3 287.7	2.3	124.3	1.6	79.5	1.2	1	536.4	1.5	3
η -Al ₂ O ₃	285.1 288.0	2.0	124.4	1.5	79.6	1.2	1	536.5	1.4	3
χ -Al ₂ O ₃	285.3 287.9	2.1	124.1	1.5	79.3	1.3	1	536.3	1.6	3
θ -Al ₂ O ₃	285.7 287.7	2.3	124.0	1.4	79.4	1.2	1	536.0	1.3	3
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O	285.6 287.6	2.4	124.2	1.4	79.4	1.1	1	536.6	1.5	3
Al _{anod.}	286.0	4.0	125.2	1.2	80.5	0.9	1	537.8	1.2	3
aged	285.5	4.5	124.4 121.8	1.5 1.0	79.6 76.9	1.2 0.8	1 0.6	536.5	1.3	2
fresh	285.5	4.5	124.0 121.9	1.4 0.8	79.2 76.7	1.2 0.9	1 1.2	536.5	1.3	1.5
Na ₂ CO ₃ /20°C	285.0	5.0	125.3 122.4	1.2 1.0	80.5 77	1.1 1.1	1 0.15	537.2 538.5	1.1 1.0	2.5 2.3 5
Na ₂ CO ₃ /100°C	284.5 286.2	3.8	124.1	1.4	79.2	1.4	1	536.7	1.4	3
NaOH/500°C	285.5	4.5	125.7 123.1	1.2 1.1	80.8 77.5	1.0 0.9	1 0.23	537.8 535.9	1.1 1.0	4 2
NaOH/HNO ₃	285.7	4.3	125.2 122.8	1.2 0.9	80.3 77.6	0.9 0.6	1 0.6	537.5 535.2	1.1 0.9	5 2
électrop.	285.6	4.4	125.3 123.0	1.3 1.0	80.4 77.8	1.0 0.7	1 0.4	537.2 536.2	1.1 1.0	3 1.2
α -Al(OH) ₃	286.0	4.0	124.6	1.2	79.8	1.1	1	537.4	1.1	5
β -Al(OH) ₃	286.0	4.0	125.1	1.3	80.3	1.0	1	537.8	1.3	4.5
γ -Al(OH) ₃	286.1	3.9	124.7	1.3	80.0	1.1	1	537.5	1.1	5

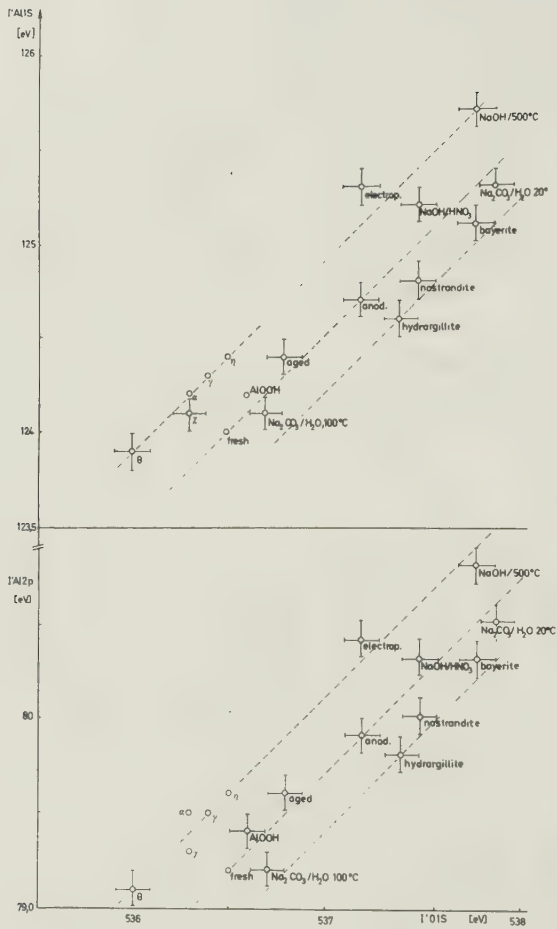


Fig. 5

Variation des énergies $I'Al2s$ et $I'Al2p$ en fonction de $I'Al1s$ lors de la déshydratation des hydroxydes d'aluminium

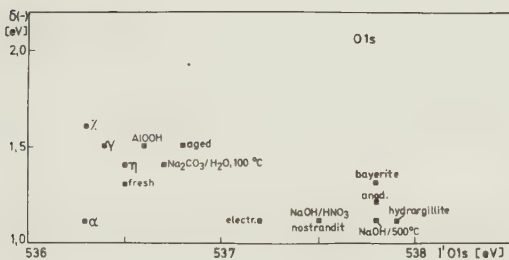
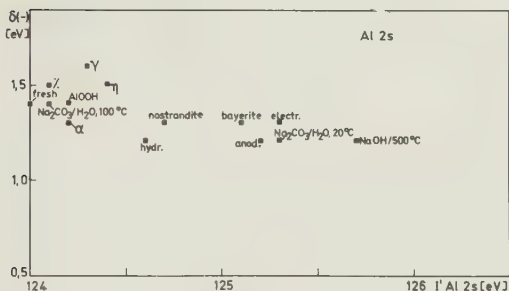
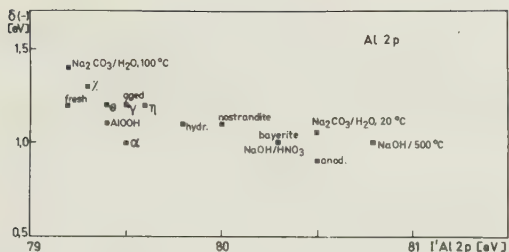


Fig. 6

Variation de la largeur $\delta(-)$ en fonction de l'énergie de liaison des électrons $Al2s$, $Al2p$ et $O1s$ lors de la déshydratation des hydroxydes

5. Réaction du fluorure d'hydrogène anhydre avec des composés inorganiques de l'aluminium

5.1 Identification des fluorures d'aluminium

Nous avons obtenu le γ - AlF_3 par décomposition thermique du $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ d'une part et par déshydratation du trihydrate $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ d'autre part. Ces décompositions ont été examinées par analyse thermopondérale, diffraction des rayons X et ESCA.

5.1.1 Décomposition thermique de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$

La décomposition thermique a été conduite sous atmosphère d'azote. La perte de masse débute à 150°C , à 320° il y a formation de NH_4AlF_4 parfaitement cristallisé et finalement à 420°C apparaît la phase γ - AlF_3 . ESCA indique la présence d'azote, tandis que la diffraction RX ne donne plus de trace de NH_4AlF_4 . Cette transformation provoque un élargissement et un déplacement des pics (tableau 7). A 440° on a déjà constaté la formation de α - AlF_3 .

5.1.2 Déshydratation du trihydrate $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'intérêt d'utiliser le trihydrate est dû à ce que ce dernier contient de l'eau tout comme les oxydes d'aluminium après leur réaction avec HF anhydre. Cette déshydratation a déjà été décrite dans des travaux antérieurs [52]. Nous avons pratiqué l'analyse thermopondérale sous atmosphère d'Ar, la perte de masse débute à 90°C pour obtenir à 175° une phase amorphe (faible déplacement des énergies de liaison des photoélectrons (tableau 7)).

Un deuxième palier, très long, légèrement ascendant, apparaît entre 230° et 950° , un léger changement de pente est enregistré vers 700°C . L'apparition de $\gamma\text{-AlF}_3$ a déjà eu lieu vers 400° mélangé à l'hydroxyde du type $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x}$, tandis qu'à 600°C on est en présence des deux phases $\gamma\text{-AlF}_3$ et $\alpha\text{-AlF}_3$, le mélange de ces deux phases semble se prolonger jusqu'aux environs de 700°C .

5.1.3 Comparaison des résultats

Le tableau 7 nous permet de faire une comparaison entre les différents produits de réaction obtenus : la présence de groupements hydroxyles semble diminuer les énergies de liaison des photoélectrons par rapport au produit anhydre et il ne paraît pas possible que l'on puisse obtenir le produit $\gamma\text{-AlF}_3$ parfaitement pur par déshydratation du $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'expérience montre qu'il y a toujours la présence de molécules d'eau au-dessus de 400° , puis au-dessus de cette température apparaît la phase $\alpha\text{-AlF}_3$ accompagnée de l'oxyde d'aluminium. L'examen du tableau nous laisse supposer que l'oxygène adsorbé se situe aux environs de $537,5\text{ eV}$, tandis que le signal de l'oxygène contenu dans le composé hydraté se situe 2 eV au-dessus. La valeur de $\phi = 3,1\text{ eV}$ est telle, qu'un déplacement du signal de l'oxygène provoqué par la charge à la surface de l'échantillon est à envisager.

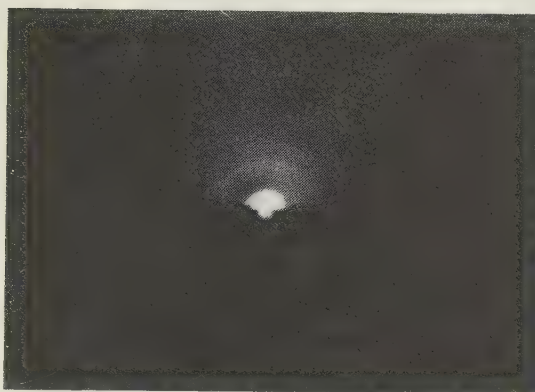
5.2 Réaction des oxydes et hydroxydes d'aluminium avec HF anhydre (tableau 8, figure 9)

Nous avons fait réagir plusieurs oxydes et hydroxydes d'aluminium pulvérulents afin de les comparer avec les produits obtenus, résultant de la réaction de HF à la surface de l'aluminium. Ils sont comme nous l'avons vu

au chapitre 4, constitués généralement d'oxyde, d'hydroxyde et d'autres produits de contamination. Les résultats sont donnés dans le tableau 8. Il est intéressant de remarquer que α - Al_2O_3 ne réagit que très faiblement, le fluorure formé à 470°C n'étant pas visible par diffraction des rayons X et il en va de même avec le sulfate d'aluminium qui réagit très faiblement avec HF anhydre à 470°C . D'une manière générale, tous les hydroxydes et les oxydes tels que γ - Al_2O_3 et η - Al_2O_3 (donnant résultats identiques à γ - Al_2O_3) réagissent vivement pour donner le trifluorure d'aluminium anhydre α - AlF_3 . Nous n'avons jamais obtenu la phase γ - AlF_3 .

5.3 Produits formés sur les surfaces de l'aluminium en contact avec HF

Nous avons remarqué que les films formés sur les surfaces du métal dont la composition dépend du type de polissage réagissent avec la phase gazeuse pour donner des fluorures d'aluminium dont les caractéristiques sont difficilement différenciables (voir paragraphe 7.1). Cependant, des examens (ne figurant pas ici) faits par microscopie à balayage ont montré que leur morphologie et leur adhérence au métal sont très différentes. Comme nous l'avons déjà indiqué au paragraphe 3.5.1, le film corrodé a été examiné par microscopie électronique après l'avoir séparé de son support et par réflexion avec incidence rasante lorsque sa faible épaisseur ou sa porosité ne permettait pas de le détacher. Les fig. 7 et 8 mettent en évidence que l'opération de séparation du film de corrosion dans la solution $\text{Br}_2\text{-CH}_3\text{OH}$ ne provoque pas de modification de la structure cristalline. Les examens par réflexion donnent des résultats moins précis, mais indiquent, comme par transmission, la présence de deux phases α - et γ - AlF_3 .



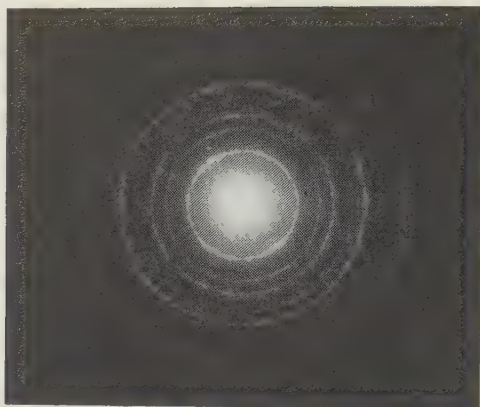
EM 300, 60 kV, incidence rasante $L\lambda = 15,27 \text{ nm}\lambda$

Echantillon électropoli, $t = 4 \text{ min}$, $P_{\text{HF}} = 1 \text{ torr}$, $T=500^\circ\text{C}$

R (mm)	$d_{\text{calc.}}$ ($\text{\AA}$)	$hkl\gamma\text{-AlF}_3$	$hkl\alpha\text{-AlF}_3$
4.3	3.55	100	-
6.1	2.50	110	(211)
7.1	2.15	-	420
8.6	1.78	200	(220)
9.5	1.61	-	201
12.0	1.27	-	422
12.8	1.19	-	433

Fig. 7

Fig. 8



Echantillon
électropoli

4 min, $P_{HF} = 1$ torr

$T = 500^{\circ}C$

EM 300, 80 kV

Transmission

$L\lambda = 34.68$ mm λ (MgO) $L\lambda = R_d$

R (mm)	$d_{calc.}$	hkl γ -AlF ₃	hkl α -AlF ₃
5.7	6.08	001 très faible	-
9.85	3.52	-	100
11.3	3.06	101 très faible	-
16.3	2.12	-	210
16.9	2.05		222
19.5	1.78	(200)	220
21.0	1.65	-	201
24.3	1.43	-	310
25.3	1.37		320
27.5	1.26	-	422
29.95	1.16	-	301
30.5	1.14	-	(431)
32.4	1.07	-	442
34.75	1.00	-	400

x-ray diagram	compound treatment	C'st	α	$\nu(\text{Fis})$	$\delta(-)$	F/AI	$\nu(\text{Al2s})$	$\delta(-)$	$\nu(\text{NIs})$	$\delta(-)$	M/AI	$\nu(\text{OIs})$	$\delta(-)$	O/AI
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6, 30^\circ\text{C}$	4,7	0	692,0	1,3	6	125,4	1,2	407,4	1,1	3	537,8	1,2	1,4
				691,9 689,6	1,3 1,0	3 0,5	126,0	1,5	407,2	1,1	0,4	537,6	1,3	0,2
NH_4AlF_4	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6, 350^\circ\text{C}$	2,3	1,6	692,5	1,5	3	126,9	1,6	(407)	1,1	0,1	538,4	1,3	0,1
$\gamma\text{-AlF}_3$	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6, 420^\circ\text{C}$	1,6	3,1	692,5	1,5	3	126,9	1,7	(407)	---	0,04	537,1 (540,1)	1,3 1,1	0,3 0,1
$\gamma\text{-AlF}_3 + \alpha\text{-AlF}_3$	$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6, 500^\circ\text{C}$	1,6	2,5	691,5	1,3	3	125,9	1,4	---	---	---	537,4 539,4	1,2 1,2	1 1
Crystalline	$\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, 30^\circ\text{C}$	3,0	2,2	691,8	1,4	3	126,2	1,5	---	---	---	537,4 539,5	1,2 1,2	0,8 0,7
Amorphous	$\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, 200^\circ\text{C}$	2,8	2,3	691,7	1,5	3	125,8	1,6	---	---	---	537,2 538,9	1,2 1,3	1 0,9
$\gamma\text{-AlF}_3 + \text{AlF}(\text{OH})_{3-x}$	$\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, 400^\circ\text{C}$	2,8	2,4	692,7 (689,6)	1,3 1,3	3 1,5	124,5 (127,0)	1,4	---	---	---	536,5	1,4	9
$\gamma\text{-AlF}_3 + \alpha\text{-AlF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}, 600^\circ\text{C}$	3,0	2,2											

Tableau 7: Examen par ESCA des produits obtenus après la décomposition thermique de

$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ et la déshydratation du $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Composés	$t^{\circ} \text{Cis}$	C, at	$\delta(-)$	θ	$1^{\circ} \text{Al}2\alpha$	$\delta(-)$	$1^{\circ} \text{Al}2\beta$	$\delta(-)$	$1^{\circ} \text{Al}2\epsilon$	$\delta(-)$	Q/Al	$1^{\circ} \text{F}1\delta$	$\delta(-)$	F/Al	crystalline feras; x-rays and electron diffraction
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	(285,7) 287,2	[2,8] 0,8	0,9 0,8	1,5	124,2	1,3	79,5	1,0	536,3	1,1	3	--	--	--	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HF} + 470^{\circ}\text{C}$	(295,3) 287,8	[2,2] 0,85	0,85 1,2	2,5	125,1 127,6	1,45 1,2	82,3	1,4	539,0 536,8	1,0 1,15	0,3 1,8	691,8	1,4	2,4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no trace AlF_3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	(285,3) 287,7	[2,3] 1,0	1,0 1,0	2,4	124,3	1,55	79,5	1,3	536,3	1,5	3	--	--	--	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + (\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{HF} + 470^{\circ}\text{C}$	285,3 288,0	[2,0] 0,85	0,85 1,1	2,7	126,7	1,55	82,0	1,35	538,3 535,8	1,25 1,25	0,42 0,32	692,2	1,55	3	$\alpha\text{-AlF}_3$
$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	286,0	4,0	0,8	--	125,1	1,25	80,3	1,0	537,8	1,35	3	--	--	--	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3 + (\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3)$
$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3 + \text{HF} + 470^{\circ}\text{C}$	(285,6) 288,0	[2,0] 0,95	0,95 1,25	2,4	126,8	1,55	82,0	1,55	539,9 537,3	1,25 1,50	0,23 0,47	692,2	1,6	3	$\alpha\text{-AlF}_3$
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$	285,9	4,1	0,8	--	124,7	1,15	79,9	0,95	537,4	1,05	5	--	--	--	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 + (\beta\text{-Al}(\text{OH})_3)$
$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 + \text{HF} + 470^{\circ}\text{C}$	(285,4) 288,3	[1,7] 0,75	0,75 1,15	2,9	126,5	1,5	81,8	1,35	537,8 (540)	1,25 1,15	0,16 0,13	692,1	1,35	3	$\alpha\text{-AlF}_3$ (all rays are present)
Al-anodized *	286,0	4,0	1,05	--	125,2	1,15	80,5	0,9	538,0	1,15	3	--	--	--	amorphous to electron diffraction
Al-anodized + HF + 500 $^{\circ}$ C *	(285,4) 288,1	[1,9] 0,7	1,15 0,7	2,6	126,5	1,3	81,9	1,2	537,6	1,5	0,72	692,1	1,25	3	$\alpha\text{-AlF}_3$ electron diffraction
Al-electropolished *	285,6	4,4	0,9	--	125,3	1,25	80,4	1,4	537,2 536,2	1,1 0,95	3 1,15	--	--	--	amorphous to electron diffraction
Al-electropolished + HF + 470 $^{\circ}$ C	(285,6) 287,8	[2,4] 1,2	1,2 1,25	2,2	126,3	1,25	81,6	1,1	537,4 535,1	1,2 1,2	0,2 0,05	691,9	1,25	3	$\gamma\text{-AlF}_3 + \alpha\text{-AlF}_3 + (\text{AlF}(\text{OH})_{3-x})$
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O} + \text{HF} + 470^{\circ}\text{C}$	286,0	4,0	1,0	--	127,3	1,55	82,4	1,4	539,0 536,5	1,3 1,15	5 1,1	693,3	1,7	1,8	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{AlF}_3)$
$\text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 400^{\circ}\text{C}$	(284,9) 287,3	[2,7] 1,0	1,0 1,0	2,4	125,8	1,55	81,2	1,5	537,9	1,5	1,5	691,7	1,5	3	$\gamma\text{-AlF}_3 + (\text{AlF}_{1,65}(\text{OH})_{1,35} + 0,375 \text{H}_2\text{O})$
$\text{AlF}_3, 90^{\circ} \text{anh.}$	(284,7) 287,4	[2,5] 0,8	0,8 1,1	2,7	126,6 (124,3)	1,25 1,21	81,9 (79,6)	1,0 1,05	537,0	1,5	2,5	692,2	1,2	3	$\alpha\text{-AlF}_3 + (\text{Al}_2\text{O}_3)$
$(\text{NH}_4)_3 \text{AlF}_6 + 500^{\circ}\text{C}$	285,9 288,4	[1,6] 0,73	0,73 1,25	2,5	126,9	1,7	82,0	1,5	(540,1) 538,1	1,1 1,25	0,12 0,26	692,5	1,5	3	$\gamma\text{-AlF}_3$

Tableau 8: Résultats des examens faits par ESCA des oxydes et fluorures d'aluminium (*mesurés sans scotch).

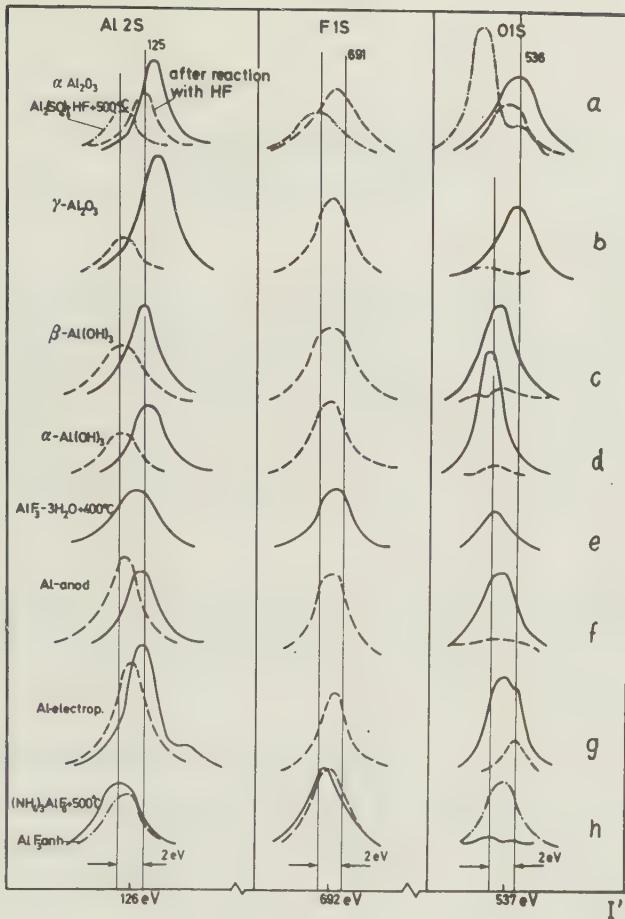


Fig. 9

Spectres donnés par les photo-électrons avant la réaction (traits pleins), après la réaction (tirets) entre des composés de l'aluminium et le HF anh. (60 torrs, 470°C). Les courbes (traits-points) de a) représentent les spectres de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ après la réaction e) déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à 400°C, h) décomposition de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ à 500°C (trait plein) et AlF_3 90 % anh. (traits-points)

5.4. Conclusion

Des résultats précédents, nous pouvons faire les remarques suivantes :

Les composés α - Al_2O_3 et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ne réagissent pas avec HF anhydre dans le domaine exploré, tandis que les oxydes d'aluminium réagissent spontanément pour donner α - AlF_3 . La réaction est particulièrement rapide et exothermique pour γ - Al_2O_3 , AlOOH [70], α - et β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (tableau 8). Nous n'avons jamais observé la présence de γ - AlF_3 .

Pour des pressions moyennes et des températures $T \simeq 470^\circ\text{C}$, les surfaces d'aluminium électropolies et anodisées donnent avec HF anhydre les phases γ -, α - AlF_3 et l'hydroxyde hydraté cubique du type $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Seule la décomposition de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ à la température $T \simeq 420^\circ\text{C}$ donne la phase γ - AlF_3 unique (très faible présence de NH_4AlF_4 , non détectable par diffraction électronique ou X, tableau 7). A 450°C , il y a déjà apparition de la phase AlF_3 .

La déshydratation de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ n'a jamais donné la phase γ - AlF_3 seule. Aux environs de 400°C , γ - AlF_3 et l'hydroxyde hydraté cubique sont formés. Au-dessus de cette température apparaissent les composés γ -, α - AlF_3 et α - Al_2O_3 (tableau 7).

6. Réaction de l'aluminium avec HF à pression moyenne

La vitesse de réaction de la fluoruration de l'aluminium selon la réaction globale : $\text{Al} + 3\text{HF} \rightleftharpoons \text{AlF}_3 + 1,5\text{H}_2$ est liée à la variation de masse consécutive à la formation du fluorure, elle peut être mesurée par la vitesse d'échange des constituants gazeux avec l'extérieur ou, si l'on travaille avec un dispositif expérimental assurant la constance des pressions partielles, la marche de la réaction peut être suivie par pesée continue.

Nous avons étudié de cette manière les réactions pour une gamme de températures comprise entre 350°C et 545°C à des pressions de 15 et 60 torrs.

6.1 Forme des courbes d'avancement

Dans le domaine exploré, les courbes sont assez semblables à celles observées lors de l'oxydation et la sulfuration des métaux [62, 63, 64]. On constate que les régimes varient avec la pression, la température et la forme du terrain réactionnel.

Pour une pression de 15 torrs (fig. 10) et à la température de 500°C, le film de fluorure a une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μ , la loi générale suivie est exponentielle du type $\alpha = 1 - \exp[-(Kt)^n]$. L'accroissement de la couche semble être cependant la conséquence d'étapes différentes qui se combinent pour donner aux courbes une allure générale répondant approx. à la loi logarithmique que l'on rencontre lors de la formation des films minces d'oxyde.

Nous verrons au paragr. 7.3 qu'il se forme au début de la réaction une couche instantanée très mince ($< 5 \text{ \AA}$) et continue de fluorure accompagnée d'un accroissement lent des microcristaux se nourrissant des molécules de gaz adsorbées. La croissance des cristallites semble être ici limitative.

A la pression de 60 torrs et pour des températures supérieures ou égales à 350°C , le régime de croissance général semble prendre une forme sigmoïdale.

6.1.1 Effets de la pollution de HF par l'air et de l'état de surface des échantillons sur la vitesse de réaction

La courbe a de la fig. 10 a été obtenue en faisant réagir des échantillons électropolis à la pression totale de gaz de 60 torrs : 15 torrs HF et 45 torrs air (environ 500 ppm de H_2O). La température étant gardée constante à 500°C . La courbe c a été obtenue en faisant réagir aux mêmes conditions des échantillons préalablement traités dans une solution 0,1M NaOH et rincés dans 8M HNO_3 . Enfin, la courbe b a été obtenue par réaction d'échantillons électropolis avec HF sous une pression de 15 torrs, la quantité d'air étant inférieure à 2 %. Nous pouvons constater que la dilution du gaz réactif dans l'air a comme effet de ralentir la réaction. Nous aurions attendu à cette température, comme l'a constaté Y. Macheteau [6] lors de la fluoruration du fer par F_2 , un effet catalytique de l'oxygène sur la formation du fluorure, il semble donc qu'au contraire, il y ait une inhibition de la réaction due à la présence de l'oxygène. Ceci pourrait être provoqué par des effets de diffusion du réactif induisant des écarts de concentration au voisinage immédiat de la surface ou par la formation d'un film très mince d'oxyde à l'interface $\text{Al}-\text{AlF}_3$. Des examens au microscope électronique n'ont pas révélé de traces d'oxyde

cristallisé . Il est cependant envisageable que de très faibles quantités d'oxyde non détectables, du type α - Al_2O_3 soient formées sous l'effet de gradients de températures apparaissant lors de la réaction exothermique entre le substrat et HF. Et comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le corindon est inerte à l'attaque de HF. Un autre phénomène intéressant est la discontinuité qui apparaît, plus particulièrement sur les courbes a et c, après un temps de réaction d'environ 30 minutes. Ce phénomène est reproductible et significatif d'une perte de poids due vraisemblablement au départ de molécules d'eau, comme lors de la déhydratation du trihydrate examiné au chapitre précédent (la sublimation du produit sous l'effet de gradients de températures est moins probable). Il pourrait être possible qu'au début de la réaction, une phase hydratée soit formée par la présence simultanée de l'hydrogène (provenant de la décomposition du HF) et d'oxygène, et perdrait ensuite son eau au cours de la réaction, phénomène accompagné d'un réarrangement cristallin formant ainsi un fluorure d'aluminium sans défauts de structure et parfaitement imperméable. Cette perte de poids n'est pratiquement pas observée lorsque la phase gazeuse ne contient pas d'oxygène.

Nous avons étudié au chapitre 4 les différentes compositions chimiques des surfaces d'aluminium en relation avec les traitements de polissage appliqués. Etant donné leur diversité, nous nous attendions à ce que la cinétique soit quelque peu perturbée. La courbe c montre donc bien l'influence du prétraitement où la plus grande activité de la surface joue un rôle important. Le produit final est identique à celui obtenu après polissage électrochimique, soit un mélange des phases α et γ - AlF_3 .

La loi cinétique générale donnée par les courbes de la fig. 10 semble être de la forme exponentielle, forme rencontrée dans de nombreux exemples dont le taux de conversion $\alpha(t)$ reste bien inférieur à l'unité (voir chap. 7). On peut cependant imaginer que la forme des courbes obtenues à 15 torrs (HF) et 500°C soit influencée par la formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous l'effet de hautes températures existant à l'interface produit/métal.

Dans le paragraphe précédent, lors d'expériences faites sur des oxydes et hydroxydes d'aluminium en présence de HF, nous avons constaté que le corindon était absolument inerte à ce gaz. Or, s'il se formait un film très mince de corindon à l'interface produit/métal, ce dernier pourrait régler la formation du fluorure suivant certains mécanismes appliqués aux couches minces d'oxyde [66, 67] .

En examinant les courbes de la fig. 10, on voit que la réaction est extrêmement rapide au début pour devenir presque nulle après 50 minutes. Au temps $t = 0$, la surface est recouverte d'une couche très mince (20-30 Å) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formé à 500°C qui, comme nous l'avons vu au chapitre 5, réagit instantanément et d'une manière exothermique avec HF pour donner $\alpha\text{-AlF}_3$. C'est donc ce qu'il se passe lorsque la surface de l'aluminium est mise en contact avec le gaz; seules les premières couches atomiques sont transformées et, sous l'effet de hautes températures à l'interface $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, le $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ restant formé α (Chap. 7). Il n'est pas exclu que des champs électriques importants, dus au transfert d'électrons, favorisent la migration d'ions métalliques vers l'interface oxyde-fluorure, rencontrant les ions F^- . La réaction pourrait être réglée principalement par la diffusion des ions aluminium à

travers la couche d'oxyde et par la diffusion des ions fluorures à travers la couche de fluorure. Il y a naturellement d'autres phénomènes plus complexes que l'on ne peut envisager d'étudier ici.

6.1.1.1 Remarque sur la pollution par l'eau au-dessus de 500 ppm

L'influence de l'eau au-dessus de 500 ppm est catastrophique, il se forme très rapidement une couche non protectrice très épaisse (pouvant atteindre 1 à 2 dixièmes de mm après un traitement de 60 minutes) et peu adhérente. Le film microcristallin atteint très facilement une épaisseur critique et se fissure, la cinétique suit ainsi une loi linéaire.

Etant donné le danger que présentait l'eau pour notre appareillage et les difficultés d'obtenir des concentrations uniformes et constantes, nous n'avons pas pu étudier d'une manière complète son effet sur la cinétique de la réaction $\text{Al-HF}(\text{H}_2\text{O})_x$.

Le produit obtenu pour des concentrations d'eau comprises entre 500 et 2000 ppm est pulvérulent et microcristallin. Les examens aux rayons X ont révélé la présence de $\alpha\text{-AlF}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d'une phase inconnue dont les valeurs de d sont: 7,02, 5,05, 4,23, 3,16, 2,90, 2,78, 2,46, 2,32 et 1,79 Å.

L'analyse par ESCA a donné les valeurs suivantes :

$\text{I}^*\text{C1s}$ = 285,1 et 288,6 eV, Cst = (1,4)eV, γ = 3,5 eV

$\text{I}^*\text{Al2s}$ = 126,6eV et $\delta(-)$ = 1,35 eV

$\text{I}^*\text{Al2p}$ = 81,9eV et $\delta(-)$ = 1,3 eV

$\text{I}^*\text{O1s}$ = 537,9eV et $\delta(-)$ = 1,4 eV, O/Al = 0.3

540,2eV, $\delta(-)$ = 1,25 eV, O/Al = 0,06

$\text{I}^*\text{F1s}$ = 692,2eV, $\delta(-)$ = 1,4 eV, F/Al = 3

Ces résultats sont très semblables à ceux obtenus après la réaction du HF sur les hydroxydes $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tableau 8, chap. 5). On constate cependant ici une valeur plus élevée de la charge, $\Phi = 3,5 \text{ eV}$, ce qui laisse supposer que le produit obtenu est particulièrement isolant [33]. Si l'on compare le produit obtenu à 500°C , à la suite de la réaction du fluorure d'hydrogène pollué par H_2O et O_2 avec le produit formé après la réaction à 500° entre HF anhydre et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, on n'observe pas la présence d'oxyde cristallin dans la seconde réaction, tandis qu'il a été identifié dans le premier cas. Seul $\alpha\text{-AlF}_3$ est présent, le signal d'oxygène donné par ESCA est peut-être dû à la contamination adsorbée lors de la mise à l'air de l'échantillon.

La présence étonnante de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui n'est généralement formé qu'à des températures approchant 1000°C , viendrait confirmer l'hypothèse que nous avons émise ci-dessus concernant l'existence de gradients de températures élevées à l'interface fluorure-métal. On peut tout de même être étonné qu'en présence d'eau à la température de 500°C , il ne soit pas possible d'obtenir un film d'oxyde ou de fluorure imperméable. L'aluminium très pur exposé à l'eau à 500°C forme une couche adhérente de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pouvant atteindre 2 à 3 μ d'épaisseur et devient imperméable. En présence de fluorure et de vapeur d'eau le métal est complètement corrodé dans un temps très court. Nous avons vu au chapitre précédent que la déshydratation à 600°C de $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ donne le trifluorure anhydre $\alpha\text{-AlF}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il se pourrait qu'en présence d'eau, une transformation semblable ait lieu. C'est-à-dire formation de fluorure hydraté et déshydratation quasi instantanée empêchant ainsi la formation d'une couche de fluorure imperméable.

6.2 Effet de la température sur les courbes de vitesse

Les courbes d'avancement de la réaction Al-HF aux températures de 350, 430, 500 et 545°C pour une pression constante de 60 torrs sont représentées dans la figure 11. Ces courbes ne sont pas toutes superposables par affinité [65] à cause des changements de régimes consécutifs aux variations de températures. En d'autres termes, l'effet de la variation de températures ne permet pas de multiplier les constantes de vitesse par un facteur identique, les énergies d'activation n'ayant pas de valeur commune. Ceci provient de la complexité du terrain réactionnel qui varie en fonction de la croissance de la couche. La forme générale de ces courbes peut être considérée comme sigmoïdale.

6.2.1 Observations métallographiques des films formés

La courbe représentée dans la fig. 12 exprime la vitesse de formation de la couche de fluorure à la température de 350°C. Après une réaction instantanée dans la période initiale, un palier relativement court est enregistré, puis la réaction augmente rapidement pour atteindre un maximum au point d'inflexion situé aux alentours de 25 minutes. Elle diminue ensuite rapidement pour atteindre une vitesse pratiquement nulle après 50 minutes de réaction devenant ainsi imperméable. La couche interférentielle formée, représentée dans la fig. 13, est assez mince ($x \leq 1000 \text{ \AA}$) et se forme de manière préférentielle selon l'orientation cristalline des grains. L'attaque semble être plus prononcée aux joints de grains.

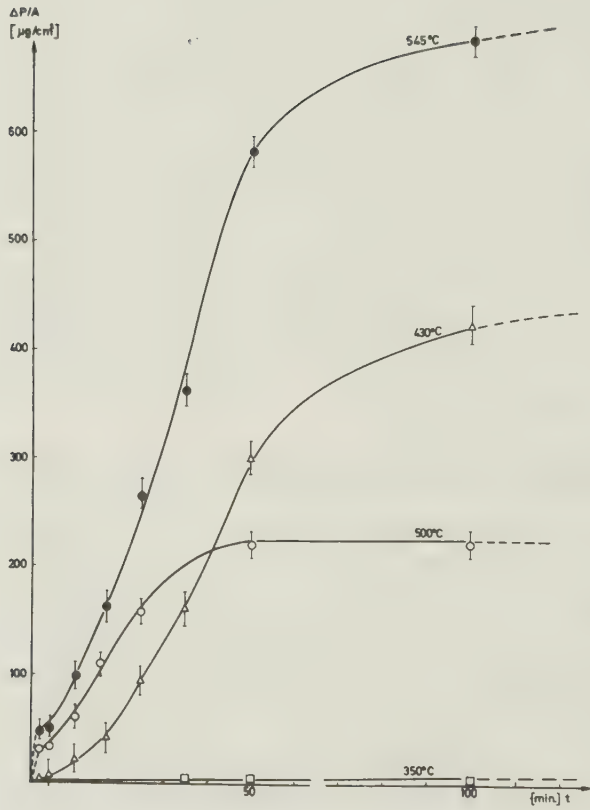


Fig. 11 : fluoruration de lames d'aluminium 5N polycristallines entre 350°C et 550°C par HF anhydre (P = 60 torrs)

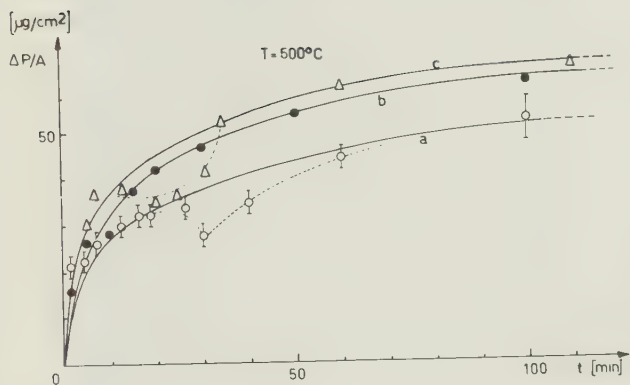


Fig. 10 a : $P_{\text{tot}} = 60$ torrs ; $P_{\text{HF}} = 15$ torrs, $P_{\text{air}} = 45$ torrs
 b : $P_{\text{HF}} = 15$ torrs (air 2 %)
 c : $P_{\text{HF}} = 15$ torrs, $P_{\text{air}} = 45$ torrs
 a et b : échantillons électropolis (I), c polissage(III)

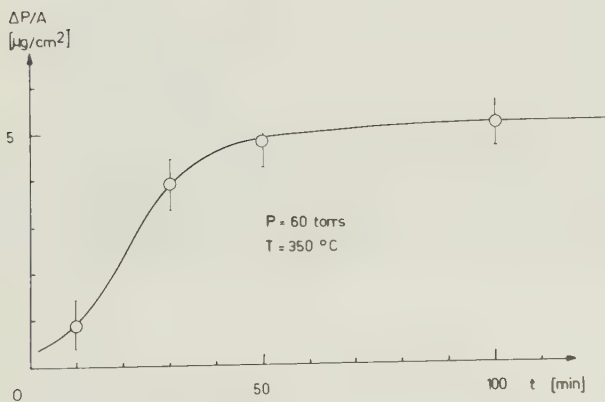


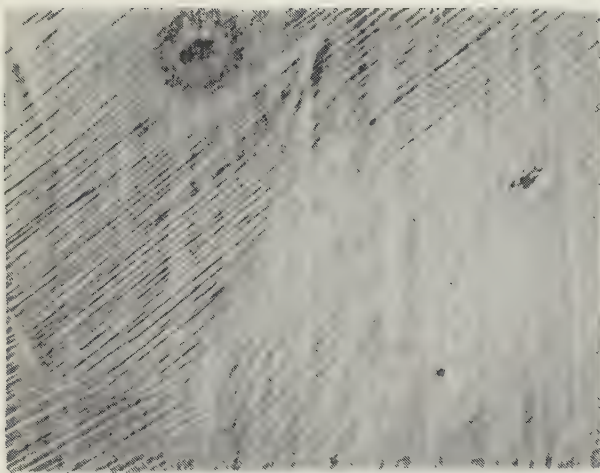
Fig. 12

La figure 13a représente le film obtenu aux environs du point d'inflexion et la figure 13b donne l'aspect superficiel du film imperméable.

A 430°C la courbe de la figure 11 montre que la croissance de la couche a une période d'induction faiblement marquée, suivie après un temps de réaction d'environ 10 minutes d'une augmentation très rapide de la vitesse de formation atteignant son maximum au point d'inflexion situé à 40 min. La couche devient imperméable après 100 min. Cette couche formée de microcristaux est très épaisse ($4 \leq x \leq 5 \mu$).

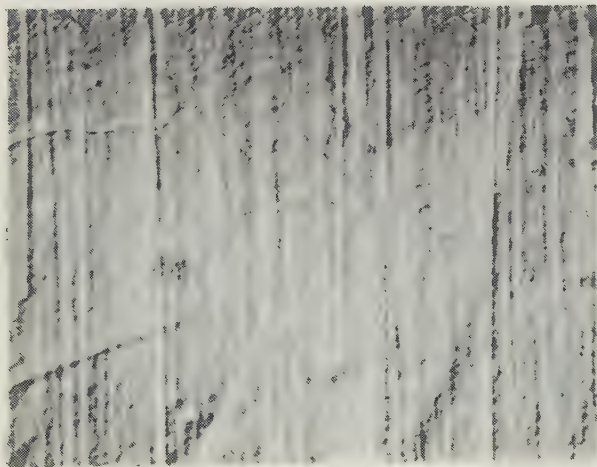
La figure 14a nous montre qu'après un temps de réaction de 10 min. correspondant au point d'accélération de la vitesse, il y a début de formation de la couche microcristalline, le film interférentiel étant complètement recouvert avec changement de l'état du terrain réactionnel. La figure 14b montre la couche de fluorure après un temps de réaction de 42 min., correspondant au point d'inflexion. La couche microcristalline est uniforme et très compacte. Les joints de grains étant encore visibles. Des examens au microscope à balayage ne nous ont pas révélé la présence de fissures ou de porosités, au contraire la couche était tellement uniforme et régulière que la focalisation a été rendue difficile par le manque de contrastes.

Lorsque la température atteint 500°C, on observe une diminution du palier correspondant à $\partial\alpha/\partial t = 0$, $\alpha(t) = (m, P, T, \dots)$ (paragr. 7.3.2) par rapport à celui observé à la température de 430°C. Dans la période initiale, la réaction est instantanée à 500°C jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche ait atteint une certaine limite $x_1 \leq 10^4 \text{ \AA}$, puis à partir de cette valeur on observe un palier très court ($\sim 4 \text{ min.}$)



100x

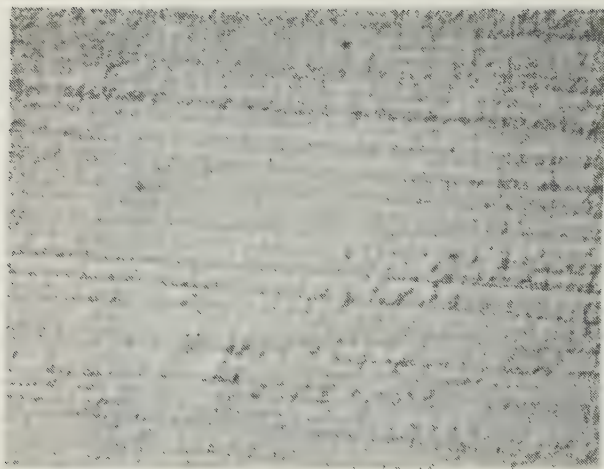
Fig. 13a $T = 350^{\circ}\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$, $P = 60 \text{ torrs}$



100x

Fig. 13b $T = 350^{\circ}\text{C}$, $t = 100 \text{ min}$, $P = 60 \text{ torrs}$

Echantillon d'aluminium électropoli, après
réaction avec HF anhydre



100x

Fig. 14a $T = 430^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $P = 60 \text{ torrs}$



100x

Fig. 14b $T = 430^{\circ}\text{C}$, $t = 42 \text{ min}$, $P = 60 \text{ torrs}$

suivi d'une accélération très rapide de la vitesse d'accroissement de la couche dont le point d'inflexion se situe à environ 15 min. La vitesse décroît ensuite rapidement pour atteindre une pente nulle après 50 min. Temps à partir duquel la couche devient imperméable. La fig. 15 donne l'aspect de la couche microcristalline (les cristaux paraissent plus fins qu'à 430°C) extrêmement uniforme et compacte après un temps de réaction de 40 min. Son épaisseur atteint 4,5 μ après 120 min.



100x

Fig. 15

Surface d'aluminium électropolie attaquée par HF anhydre

T = 500°C, t = 40 min., P = 60 torrs

A 545°C, on observe également dans la phase initiale, une réaction instantanée amenant la couche jusqu'à une épaisseur limite, plus importante que pour la réaction à 500°C, avec $x_L \leq 10^4 \text{ \AA}$. Il y a ensuite apparition d'un palier très court, suivi d'une augmentation rapide de la vitesse de formation qui atteint son maximum après 40 minutes. Le palier pour un accroissement nul est situé aux alentours de 100 min. Comme le montre la fig. 16a, la couche est assez uniforme et épaisse après 10 min. de réaction, présentant une surface moins dense que celle observée à 500°C. L'épaisseur de la couche microcristalline est de l'ordre de 2 μ et les joints de grains sont encore visibles.

Juste avant le point d'inflexion, où la vitesse a atteint presque sa valeur maximale, la fig. 16b montre qu'il y a une forte variation morphologique de surface avec formation de terrasses dont les frontières semblent correspondre aux joints de grains. La couche n'est plus uniforme et présente des épaisseurs variables $5 \leq x \leq 12 \mu$. Les échantillons observés durant cette phase de vitesse élevée, n'ont pas montré de fissures dans la couche de fluorure formée. En fin de réaction, la surface est plus uniforme, mais les terrasses subsistent.

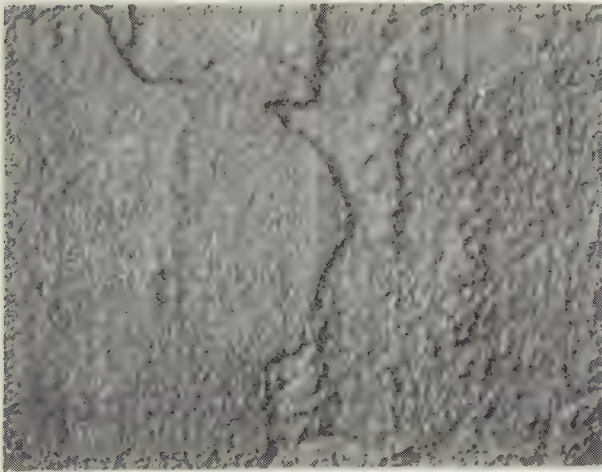
D'une manière générale, les couches de fluorure d'aluminium sont exemptes de pores, ceci est d'ailleurs donné par le coefficient de Pilling et Bedworth [68] qui est le rapport entre le volume équivalent du composé formé V' et le volume du métal disparu V , $\Delta = V'/V = 2,9$.

Si $\Delta < 1$, la fraction du métal restant forme des sulfures ; il n'y a ainsi pas de couche protectrice.



100x

Fig. 16a $T = 545^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $P = 60 \text{ torrs}$



100x

Fig. 16b $T = 545^{\circ}\text{C}$, $t = 35 \text{ min}$, $P = 60 \text{ torrs}$

Surface d'aluminium électropolie attaquée
par HF anhydre

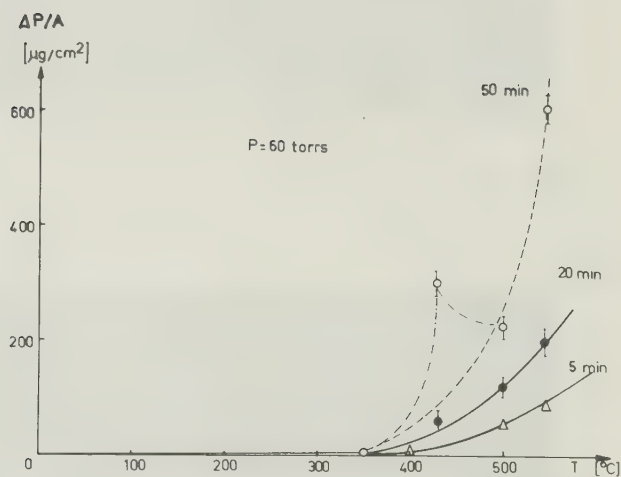


Fig. 17 Influence de la température lors de la réaction de l'aluminium électropoli avec HF anhydre

L'influence de la température sur la vitesse de réaction est représentée dans la fig. 17, on voit que celle-ci est très importante, particulièrement pour des temps de réaction supérieurs à 20 min. L'anomalie enregistrée entre 400 et 500°C est intéressante et nous laisse supposer une modification morphologique du fluorure formé, cette zone correspondant à la transition $\gamma\text{-AlF}_3 \rightarrow \alpha\text{-AlF}_3$ (paragraphe 5.1).

6.3 Influence de la pression

Dans la fig. 18, nous avons donné l'influence de la pression sur la vitesse de réaction. Pour une température de 500°C, un temps de réaction de 20 min. et un domaine de pression compris entre 10 et 60 torrs, la loi suivie est de la forme :

$$x = KP$$

$$K \approx 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ [g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{torr}^{-1}]$$

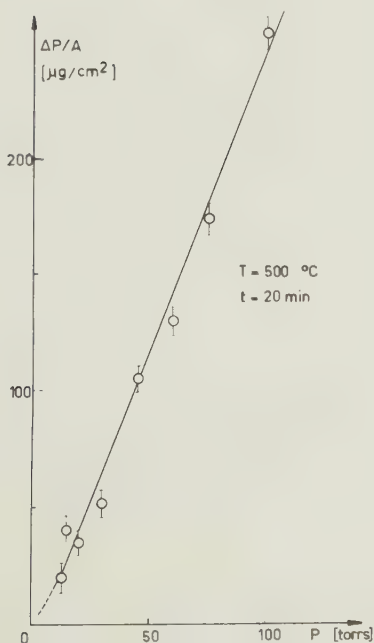


Fig. 18

Influence de la pression de HF sur la vitesse d'accroissement de la couche de fluorure

D'une manière générale, les phénomènes menant à l'épaississement d'une couche protectrice sont réglés par la diffusion d'espèces différentes à travers le produit formé. Les principales espèces diffusantes sont dans notre cas, les ions aluminium et les ions fluorures qui se déplacent dans des directions contraires et il paraît difficile de faire une discrimination. Nous aborderons ce problème dans le chapitre suivant.

6.4 Conclusion

Les réactions de l'aluminium polycristallin 5N avec du HF anhydre et pollué examinées ci-dessus, nous ont révélé que les processus de formation de la couche de fluorure sont très complexes. L'oxygène paraît inhiber la réaction, tandis que la présence d'eau, au contraire, l'augmente fortement. Un accroissement soudain de la réaction apparaît entre 400 et 500° ce qui semble correspondre au point de transition $\gamma\text{-AlF}_3 \rightarrow \alpha\text{-AlF}_3$. Pour des températures au-dessous de 350°C, seul un film interférenciel est formé, tandis qu'au-dessus de 500°C, la réaction est très rapide. Des échantillons traités entre 1 et 50 torrs à la température constante de 500°C ont été examinés par ESCA et microscopie électronique. Dans tous les cas, nous avons obtenu des résultats identiques ; présence des deux phases $\gamma\text{-AlF}_3$ et $\alpha\text{-AlF}_3$ avec prédominance de α . Les dimensions des microcristaux varient entre 3 et $5 \cdot 10^{-3}$ Å.

7. Réaction de l'aluminium avec le fluorure d'hydrogène anhydre à basse pression

Dans ce chapitre, nous avons fait l'étude de la cinétique par ESCA, des réactions entre HF (500°C , 10^{-1} torr) et des échantillons solides d'aluminium polycristallins (5N), en enregistrant les variations d'intensités et le déplacement des pics des composés en voie de formation et de ceux disparaissant au cours de la réaction. Cette étude a été accompagnée d'examen au microscope électronique.

7.1 Influence de l'état de surface

Dans le § 6.1.1., nous avons déjà constaté que pour des pressions moyennes l'état de surface avait une influence significative sur les courbes d'avancement de la réaction. L'étude faite ci-dessous a pour but de vérifier au moyen de l'ESCA l'influence du polissage sur la cinétique ainsi que sur les qualités physiques du film de fluorure formé lors de réactions conduites à basse pression. Les trois modes de polissage chimique considérés ici (généralement utilisés dans la pratique) désignés par I, II et III ont déjà été discutés aux chapitres 3 et 4.

7.1.1. Résultats

Les résultats sont donnés dans les figures 19, 20 21, 22, 23 ainsi que dans les tableaux 9 et 10. Chaque mesure a été faite sans que les échantillons soient remis à l'air, après élimination totale du réactif et à des températures inférieures à 80°C .

Les variations de la charge θ au cours de la réaction sont représentées dans la figure 20a. La demi-largeur à mi-hauteur du signal Fls du fluor combiné à l'aluminium est, comme le montre la figure 20b, très importante au début de la réaction (I et III) puis diminue soudainement. Ce comportement assez surprenant semble correspondre au déplacement de l'énergie de liaison I'Fls, représenté dans la figure 20 c, qui passe de 691 à 692 eV (le HF adsorbé donne un signal se situant vers 689 ± 0.5 eV).

L'observation des résultats représentés dans la figure 20 tend à nous faire supposer que le déplacement des énergies de liaisons, les largeurs des signaux et les charges données par les carbones adsorbés sont révélateurs d'un même phénomène.

La transformation de l'oxyde en fluorure est représentée par les courbes de la figure 21. L'augmentation de l'intensité du fluor Fls (I'Fls $\approx$ 692 eV) prend pour les trois échantillons (figure 21a) une forme sigmoïdale. L'oxyde se transforme en fluorure selon une loi sigmoïdale semblable à celle observée lors de la sulfuration de certains sels par H_2S ou lors de la réduction d'oxydes métalliques par l'hydrogène [65].

Le comportement de l'oxygène composant l'oxyde formé par le film de polissage (I'Ols $\approx$ 536,5 eV) est représenté dans la figure 22. Les courbes montrent la présence de paliers apparaissant pour des temps de réaction compris entre 3 et 6 minutes, suivis d'une chute brutale de l'intensité du signal Ols. Comme l'a également indiqué la figure 21b, le niveau de l'oxyde est plus élevé pour la couche III. Ce qui est également caractéristique à l'oxygène

lorsque l'on observe la figure 19 et le tableau 9, est l'apparition d'un signal aux environs de 534 eV, alors que disparaît le signal à 536.5 eV.

D'une manière générale, le polissage II donne des films qui réagissent plus lentement avec HF que I et III, mais donne cependant une valeur du taux de conversion $\alpha(t)$ plus élevée après 40 minutes de réaction que celle obtenue avec III.

Le réactif limitatif entrant en considération dans cette étude n'est que l'oxyde dont l'épaisseur ne dépasse pas 30 Å. Des valeurs approximatives ont été calculées dans le tableau 12. L'aluminium dont l'épaisseur atteint plusieurs dixièmes de mm n'est pas limitatif pour les mesures par ESCA, car les photo-électrons ne donnent pas d'informations pour des épaisseurs supérieures à 50 Å. Dans la figure 23 et le tableau 10 sont donnés les résultats d'observations au microscope électronique de films de fluorure détachés dans une solution $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$. On remarque une augmentation nette de la dimension des micro-cristaux avec l'avancement de la réaction. L'examen des anneaux de diffraction a permis de déterminer les valeurs de d_M reportées dans le tableau 10 et d'analyser les produits cristallins. Les aspects phénoménologiques de ces réactions sont discutés dans le paragraphe 7.3.

7.1.2. Conclusions relatives à l'effet du polissage chimique sur la fluoration

Les résultats donnés dans le paragraphe précédent ont montré que :

- Les polissages par électrochimie (I) et par NaOH 0.1 M suivi d'un traitement dans HNO_3 8M (III) donnent des

films d'oxydes se comportant d'une manière identique lorsqu'ils sont mis en contact avec HF aux conditions expérimentales décrites plus haut ; ceci particulièrement pour les temps de réaction $t \leq 10$ minutes.

- Le polissage chimique des surfaces d'aluminium effectué dans une solution NaOH 0.1 M (II) suivi d'un rinçage dans H_2O , sans traitement de neutralisation dans un acide fort, donne des films présentant une cinétique différente avec des vitesses de réaction plus faibles.
- Le taux de conversion $\alpha(t)$ le plus élevé pour $t \geq 10$ min est obtenu après l'électropolissage (le résultat est différent à pression moyenne (6.1.1.), mais le film de fluorure a des valeurs de θ plus basses que celles observées sur les autres échantillons. Ceci laisserait supposer un film moins isolant.
- La présence d'oxyde non transformé semble être plus forte dans les échantillons traités selon III (ceci nous est révélé par les paliers des figures 21 et 22).
- Les produits de réactions obtenus après un temps assez long $t \geq 15$ min sont identiques pour tous les échantillons traités à 500° , il s'agit d'un mélange des phases $\gamma-AlF_3$, $\alpha-AlF_3$ identifiées par microscopie électronique et d'oxydes amorphes révélés par ESCA.
- Les différences de capacités d'adsorption apparaissant pour $t \rightarrow 0$, caractéristiques des propriétés chimiques et physiques de l'adsorbant et observées dans la figure 21 a mettent en évidence les compositions stoechiométriques différentes des phases solides prenant part à la réaction.

Tableau 9

t _t (min)	Polis.	I*Cls	Cst	θ	I'A12s	δ(-)	AI	I'A12p	δ(-)	I'Ols	δ(-)	O/Al	I'Fls	F/Al
0	I	285.6	4.4	-	125.3 123.0	1.3 1.0	1 0.4	80.4 77.8	1.0 0.7	537.2 536.2	1.1 1.0	3 1.2	-	-
	II	285.5	4.5	-	125.7 123.1	1.2 1.1	1 0.23	80.8 77.5	1.0 0.9	537.8 535.9	1.1 1.0	4 2	-	-
	III	285.7	4.3	-	125.2 122.8	1.2 0.9	1 0.6	80.3 77.6	0.9 0.6	537.5 535.2	1.1 0.9	5 2	-	-
7	I	286.4	3.6	-	124.7 127.4	1.4 1.1	1 0.23	80.0 82.6	1.2 1.2	536.6	1.35	3	691.8	1.4 1
	II	285.3	4.7	-	125.2	1.5	1	80.5	1.05	536.0 537.6	0.95 1.0	2 3.5	691.5	1.5 0.57
	III	285.2 286.8	3.2	1.6	124.1 126.6	1.4 1.25	1 0.7	79.4 82.0	1.15 1.15	534.7 536.6	1.15 1.2	1.8 3	689.9 692.2	1.1 0.7 1.3 2
13	I	285.2 287.2	2.8	2.0	123.1 126.3	1.45 1.25	0.3 1	78.5 81.6	1.15 1.1	534.2 536.3 538.1	1.1 1.0 1.0	1.1 0.4 0.2	691.9	1.2 3
	II	285.2 287.2	2.8	2.0	122.8 126.2	1.4 1.4	0.68 1	78.7 82.8	1.15 1.1	534.2 536.2 538.1	1 1.05 1	4 2 0.6	689.4 691.9	1.2 1 1.3 3
	III	285.1 287.2	2.5	2.1	123.2 126.4	1.35 1.35	0.25 1	79.0 81.7	1.1 1.1	534.0 536.3 538.3	1. 1.2 0.9	1.2 0.65 0.3	692.0	1.3 3
42	I	285.6 287.5	2.5	2.1	123.3 126.2	1.3 1.2	0.1 1	79.1 81.5	1.1 0.9	534.8 537.0	1.2 1.2	0.28 0.5	691.9	1.3 3
	II	287.5	2.3	2.4	126.3	1.2	1	81.6	1.3	533.6	0.9	1.5	692.0	1.3 3
	III	285.1 287.3	2.7	2.2	123.0 126.5	1.5 1.3	0.26 1	79.4 81.8	1.1 1.05	533.2 536.5 538.2	1.05 1.05 1.0	1.3 0.6 0.3	692.2	1.3 3

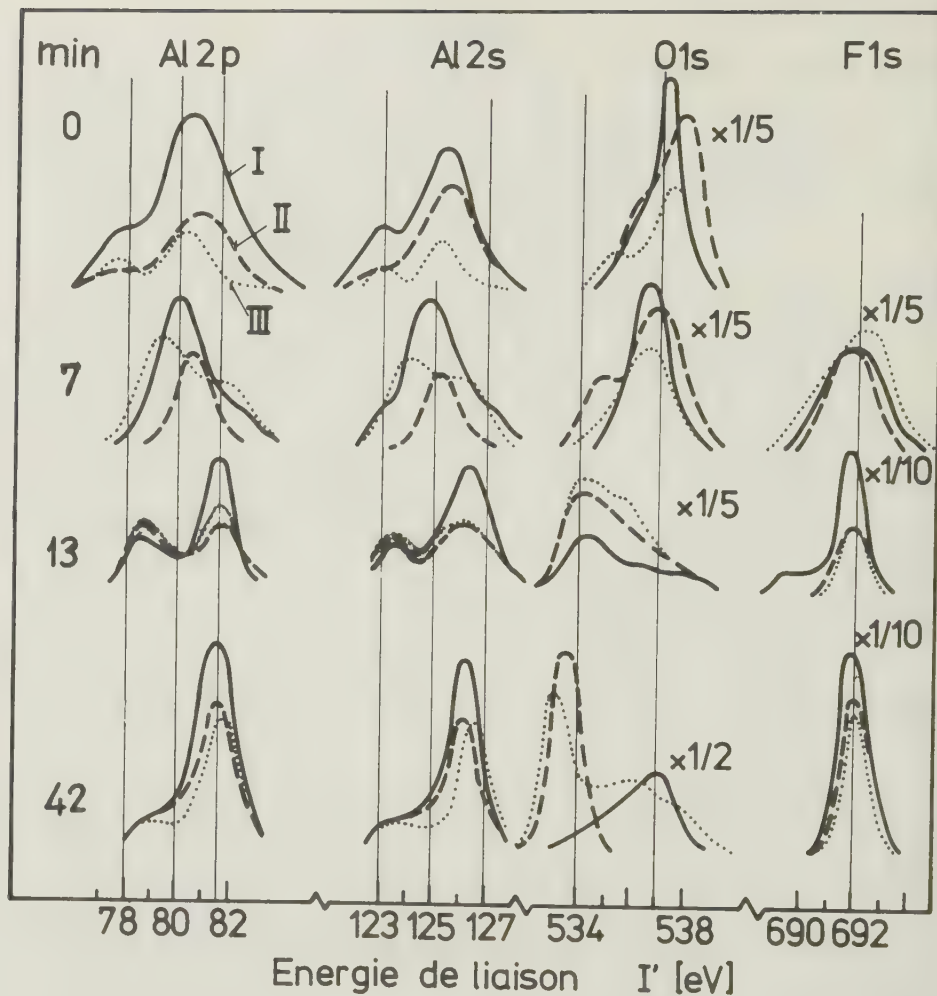


Figure 19 Examens par ESCA des signaux donnés par les photo-électrons des éléments participant aux réactions entre Al(5N) polycristallin et HF (500° C, $P = 10^{-1}$ torr) en fonction des polissages chimiques I, II et III

I électropolissage

II NaOH 0.1 M, 70°C, 3 min suivi d'un rinçage H₂O à 20°C

III NaOH 0.1 M, 70°C, 3 min ; HNO₃ 8M, 80°C, 3 min, rinçage H₂O

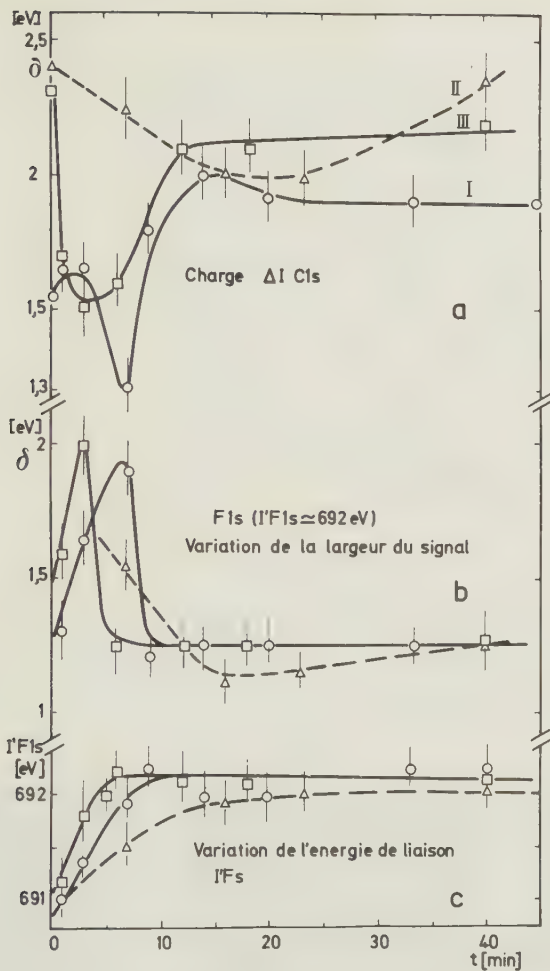


Figure 20 : Etude du comportement de δ , δ et $I'Fs$ au cours de la réaction entre HF (500°C , 10^{-1} torr) et Al(5N) après les polissages I, II et III.

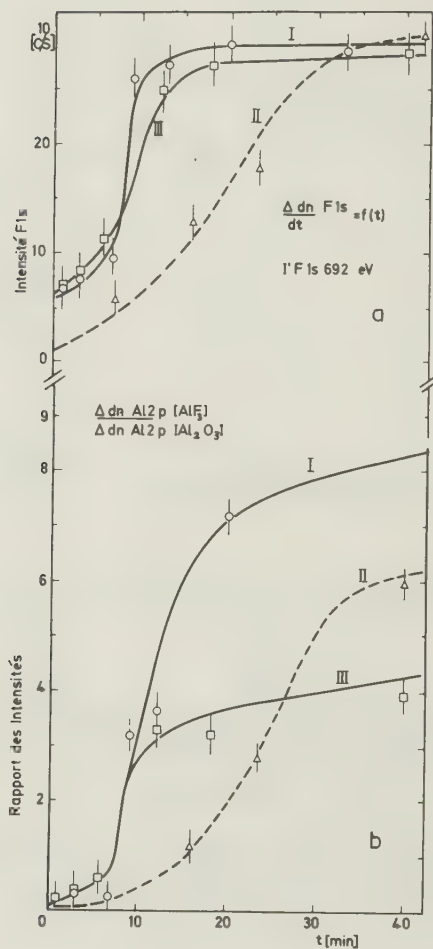


Figure 21 : Influence des couches de polissage sur l'avancement de la réaction entre HF et Al (500°C , 10^{-1} torr) par mesure des variations de l'intensité des photo-électrons F1s et Al2p en fonction du temps de réaction.

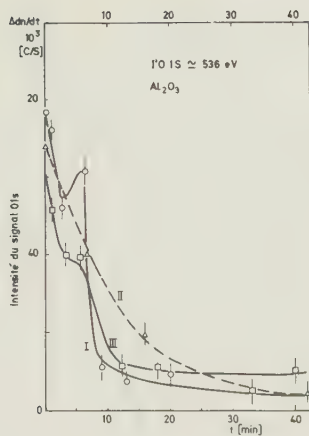
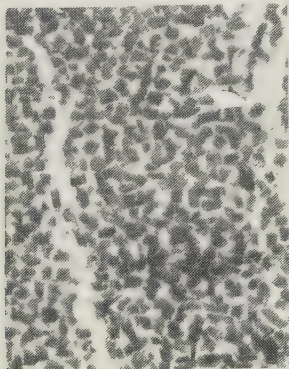


Fig. 22

Mesure par ESCA des variations de l'intensité des signaux Ols des oxydes formés par les traitements I, II et III, lors de la réaction des surfaces d'aluminium avec HF (500°C , 10^{-1} torr)



a (3min)



b (6 min)



c (40 min)

Fig. 23 EM 300, 80 kV, $\times 9000$

Microscopie électronique : Croissance des germes de fluorure d'aluminium (HF 10^{-1} torr, 500°C)

3 min				6 min			40 min		
d_M [Å]	h k l			d_M [Å]	h k l		d_M [Å]	h k l	
	AlF ₃	γ-AlF ₃	AlF _{HH}		AlF ₃	γ-AlF ₃		AlF ₃	γ-AlF ₃
5.76	-	-	111	6.096	-	001	5.98	-	001
3.52	110	-	-	3.47	(110)	-	4.34	-	-
2.48	211	(110)	(400)	(2.94)	-	(002)	3.52	110	-
2.32	-	102	-	2.48	211	(110)	2.99	-	002
2.11	210	-	-	2.13	210	-	2.53	211	-
2.006	-	003	(422)	2.006	-	003	2.13	210	-
1.76	220	200	-	1.76	220	200	1.776	-	200
1.57	211	-	-	1.56	211	-	1.59	321	(210)
1.42	112	-	(444)	1.42	112	-	-	-	-
1.25	422	-	-	1.35	320	-	1.36	320	-
1.22	432	-	800	1.23	202				
1.17	411 330	-	-						
0.923	411	-	-						
0.898	440	-	-						

Tableau 10 : Indexation des valeurs d_M obtenues par diffraction électronique des films de fluorure représentés dans la figure 23.
 AlF_{HH} correspond au fluorure d'aluminium hydroxyde hydraté ayant la forme AlF_x(OH)_{3-x}·yH₂O (Chap. 5).

7.2 Influence de la température

Il est en général de règle en cinétique que la vitesse de réaction s'accroît lorsque la température et la pression augmentent. Or, nous avons constaté dans le paragraphe 6.2 qu'une anomalie apparaît vers 400°C lorsque l'on fait réagir HF anhydre avec l'aluminium à pression moyenne (60 torrs). A basse pression (10^{-1} torr), nous avons constaté à l'aide de l'ESCA des anomalies très semblables.

7.2.1. Résultats

Les déplacements et les formes des signaux correspondant aux photo-électrons Al2p, O1s et F1s sont représentés dans la figure 24 et le tableau 11. Des variations d'intensités des électrons Al2p du métal, de l'oxyde et du fluorure sont illustrées par les courbes de la figure 25. Ces résultats rendent principalement compte de la conversion du film d'oxyde en fluorure, ils nous montrent que la vitesse de réaction est plus élevée à 300°C pour $t < 10$ min qu'à 500 et 550°C, tandis qu'elle atteint un maximum situé vers 400°C.

La fig. 25a indique clairement que le métal n'est pas attaqué par HF anhydre à 300°C, alors qu'à 400 et 550°C la transformation est plus rapide qu'à 500°C. Ceci correspond parfaitement aux résultats figurant au chapitre 6.

Les courbes de la fig. 25b suivent la croissance de AlF_3 et l'on constate que pour $t \geq 10$ min et $T = 400^\circ C$, l'épaisseur du film dépasse 50 Å et seule l'information donnée par les 50 premiers Angströms est enregistrée. Des films d'épaisseurs plus élevées ont été étudiés [69] .

Dans ce cas (fig 31) les données par ESCA n'ont pas de signification. Nous avons seulement marqué l'asymptote afin d'indiquer le palier maximum.

Dans le but de s'assurer qu'une transformation de l'oxyde ne le rende pas imperméable au HF lors du traitement à 500°C , nous avons chauffé les échantillons électropolis sous vide à 500°C pendant 1/2 heure avant de les faire réagir avec HF à 400°C . Les résultats de cette expérience sont donnés par la courbe en pointillés.

La diminution de l'oxyde représenté par la fig. 25c suit assez bien l'inverse des fonctions de la fig. 25b.

La fig. 26 nous donne quelques informations intéressantes, particulièrement sur la variation des énergies de liaison des photo-électrons Fls en fonction de l'avancement de la réaction. Pour $T = 400^{\circ}\text{C}$, la réaction est si rapide qu'aucun fluor adsorbé n'a pu être observé pour des temps $0,5 \leq t \leq 1 \text{ min}$, ce qui n'est pas le cas pour les autres températures.

Pour $T \simeq 500^{\circ}\text{C}$, il y a d'abord apparition de signaux $I'_{\text{Fls}} \simeq 691 \text{ eV}$ et $\delta(-) \simeq 1,3 \text{ eV}$ pour $0,5 \leq t \leq 1 \text{ min}$, puis augmentation de I'_{Fls} et $\delta(-)$, suivie pour $\delta_{\text{max}} \simeq 2 \text{ eV}$ et $3 \leq t \leq 6 \text{ min}$ d'un éclatement des signaux en deux pics $I'_{\text{Fls}} \simeq 690$ et 692 eV avec $\delta(-) \simeq 1,3 \text{ eV}$. Ce phénomène correspond généralement au taux de conversion maximum obtenu pour le domaine exploré. On voit que les fig. 25c et 27 sont parfaitement complémentaires.

Tableau 11

t _{min}	T _{OC}	I*Cls	Cst	δ	I'A12p	δ(-)	Al	I'Ols	δ(-)	O/Al	I'Fls	δ(-)	F/Al
0	25	286.6	4.4	-	80.4 77.8	1.1 0.7	1 0.4	536.2 537.2	1.0 1.1	1.2 3			
1	300	286.4	3.6	-	81.9 80.3 76.8	0.95 1.05 0.6	0.4 1 0.53	536.9 538.7	1.05 0.95	2.35 0.57	691.9	1.35	3
	400	287.4 285.8	[2.6]	1.6	82.1 80.4 75.9	1.1 1.15 0.7	1 0.6 0.2	536.7 539.5	1.3 1.1	1.65 0.11	692.2	1.55	3
	500	286.8 285.2	[3.2]	1.6	79.7 77.1	1.05 1.1	1 0.25	536.5 534.3	1.15 0.9	3 1.1	691.0	1.3	0.7
	550	286.4	3.6	-	79.9	1.05	1	536.6	1.2	2.5	691.3	1.35	0.8
3	300	286.5	3.5	-	81.7 80.1 76.9	1.0 1.0 0.6	0.9 1 0.7	536.8 538.6	1.0 0.95	2.6 0.7	691.9	1.35	4
	400	287.9 285.9	[2.3]	2.0	75.9 81.8	0.85 1.15	0.08 1	535.9 538.0	1.15 1.15	0.17 0.2	692.0	1.4	3
	500	287.0 285.3	[3.0]	1.7	76.7 79.4 81.9	1.0 1.3 1.2	0.2 1 0.3	536.6	1.3	3	691.4	1.7	0.9
	550	285.6	4.4	-	80.6	1.05	1	535.7 537.4	1.0 1.05	1.6 3	691.8	1.45	0.6
14	300	286.7	3.3	-	76.6 80.1 81.7	0.6 1.0 1.05	0.6 0.92 1	536.7 538.5	1.0 1.0	2.3 0.65	692.0	1.3	5.1
	400	287.3	2.7	-	81.8	1.1	1	535.7 537.9	1.15 1.3	0.05 0.22	692.1	1.4	3
	500	285.2 287.2	[2.8]	2.0	78.5 81.6	1.15 1.1	0.3 1	534.2 536.4 538.1	1.1 1.0 1.0	1.1 0.42 0.2	688.9 691.9	1.2 1.3	0.3 3
20	300	286.6	3.4	-	76.7 80.3 81.9	0.6 1.0 1.0	0.55 0.87 1	536.8 538.6	1.0 0.95	2.1 0.6	692.2	1.4	5.1
	400	287.3	2.7	-	81.8	1.2	1	537.9	1.35	0.25	692.1	1.4	3
	500	287.5 285.7	[2.5]	1.8	79.1 81.5	1.05 1.1	0.15 1	535.6 537.5	1.2 1.2	0.4 0.4	691.9	1.3	3
	550	285.1 286.8	[3.2]	1.7	78.7 82.2	1.0 1.0	1 0.5	534.1 535.7	0.95 1.0	2.7 3.0	692.5 690.2 688.2	1.1 0.95 1.0	2 1 0.4

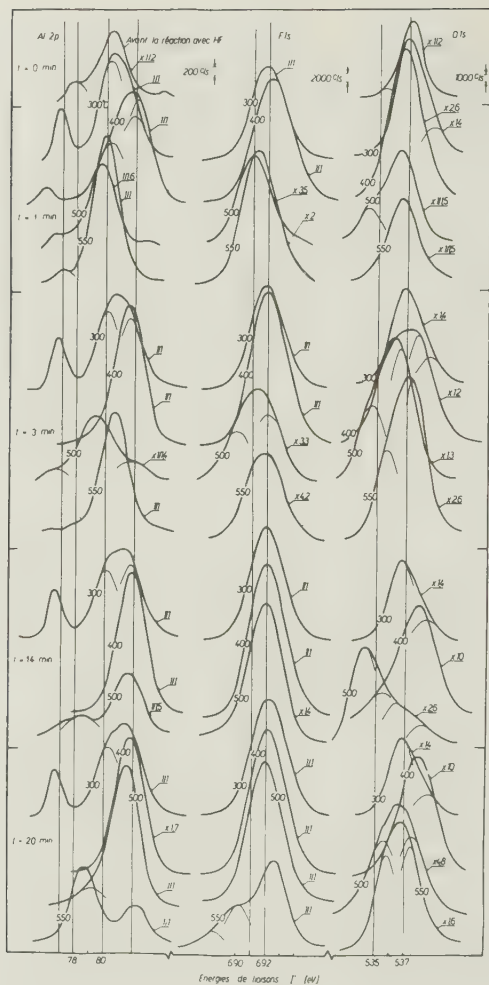


Figure 24 : ESCA appliquée à des films de fluorure d'aluminium produit par réaction de Al(5N) avec HF anhydre à la pression de 10^{-1} torr. Les surfaces ont été préalablement électro-polies (I).

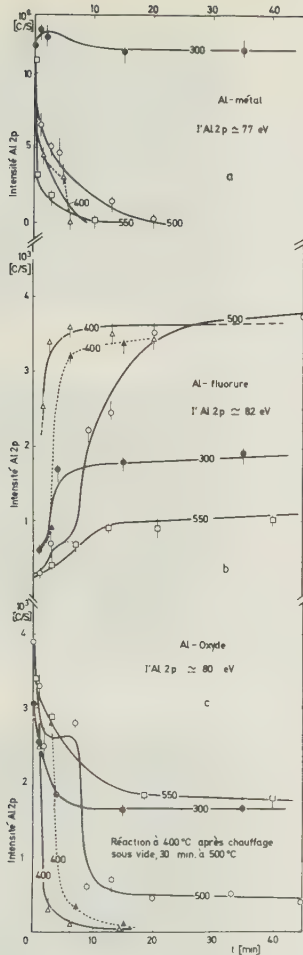


Fig. 25

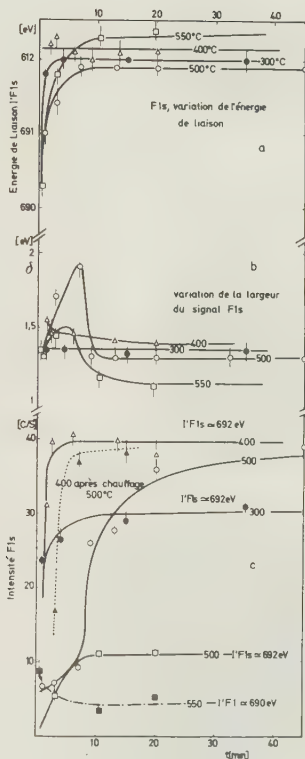
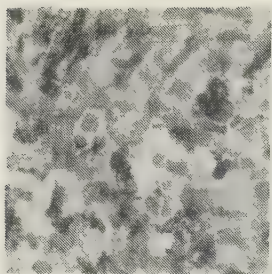


Fig. 26

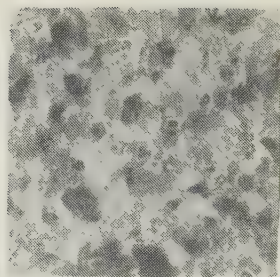
Figure 25 : Variation des intensités des photo-électrons Al2p observée lors de la réaction de Al avec HF anhydre

Figure 26 : Etude de la croissance des films de fluorure d'Al par observation des photo-électrons F1s



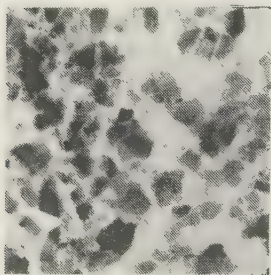
a

400°C/6 min ; x29000



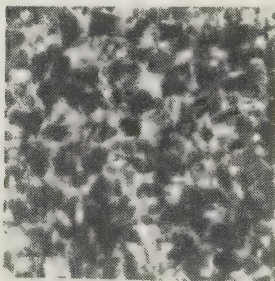
d

500°C/6 min ; x29000



b

400°C/20 min; x22000



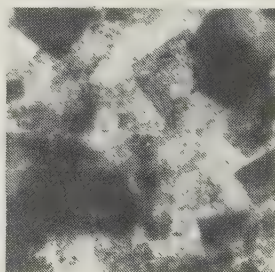
e

500°C/35 min; x 9000



c

300°C/35 min; x 29000



f

550°C/35 min; x 29000

Fig. 28

Microscopie électronique de films de fluorure d'aluminium
décollés dans une solution $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$
EM 300, 60 kV (surfaces électropolies I)

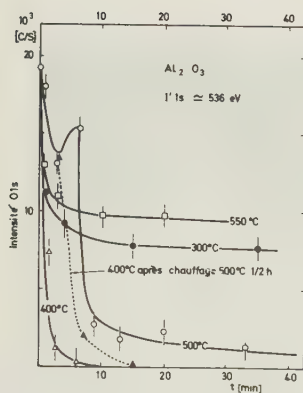
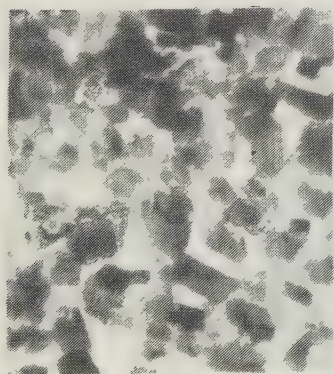
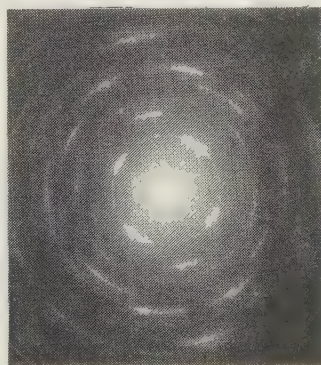


Fig. 27: Variations des intensités des signaux O1s lors de la fluoruration de surfaces d'aluminium électropolies (I)



x 29000



α -AlF₃ + (γ -AlF₃)

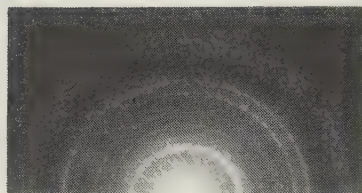
Fig. 29: Microscopie électronique d'un film de fluorure obtenu par traitement de Al(5N) avec HF (1 torr, 500°C, 4 min), EM 300, 60 kV. ESCA n'indique pas la présence d'oxyde: [Cst] = 2,4 eV, $\mathcal{O}$ = 2,5 eV, I'F1s = 691,9 eV, I'Al2p = 81,4 eV
 $\delta(-)$ = 1,3 eV
 $\delta(-)$ = 1,05 eV

$300^{\circ} \leq T \leq 500^{\circ} \text{C}$

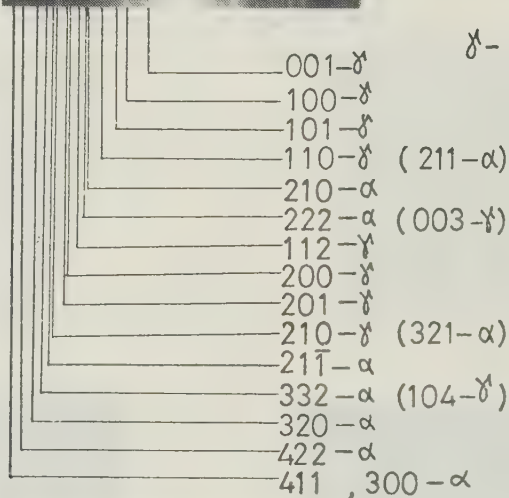
(a)

$0 < t \leq 75 \text{ min}$

$P_{\text{HF}} = 10^{-1} \text{ torr}$



$L = 34,68 \text{ mm } \mathcal{R}$

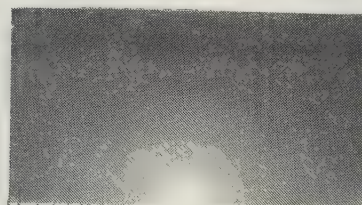


$\delta - + \alpha - \text{AlF}_3$

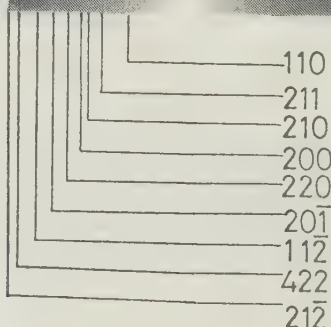
$T \geq 530^{\circ} \text{C}$

$t \geq 6 \text{ min}$

$P_{\text{HF}} = 10^{-1} \text{ torr}$



$L = 37.35 \text{ mm } \mathcal{R}$



$\alpha - \text{AlF}_3$

Fig. 30

Diffraction électronique de films de fluorure, EM 300, 60 kV

Les observations par microscopie électronique montrent qu'au début de la réaction un film interférentiel uniforme et très mince est formé. Il y a ensuite germination et croissance de microcristaux à faces carrées ou rectangulaires dont les dimensions peuvent atteindre 0.3 à 1 μm (fig. 28) après environ 20 min. de réaction. La température ne paraît pas avoir d'influence sur la dimension des cristaux, tandis que la pression semble l'influencer (fig. 29). La fig. 28a montre une couche de fluorure d'aluminium d'env. 40 Å ne contenant pas d'oxyde, le diagramme de diffraction indiquant la présence des deux phases γ - et α - AlF_3 . L'accroissement des cristaux se produisant à des vitesses différentes, on obtient un terrain réactionnel formé de micro-terrasses. Le film présenté dans la fig. 28d est composé d'oxyde et de fluorure, avec une couche de AlF_3 ne dépassant pas 10 Å, alors que l'épaisseur de l'oxyde est d'environ 20 Å. Cette couche d'oxyde est parfaitement amorphe à la diffraction électronique, le diagramme de diffraction ne signalant pas sa présence, alors que XPS l'indique nettement (Fig. 25 et 27).

Les figures 28c, e, f montrent des films composés d'oxyde et de fluorure ; la tenue en oxyde est particulièrement élevée dans la couche donnée par la fig. 28f.

Pour la réaction à 550°C, on peut faire quelques observations intéressantes : l'intensité du signal $\text{Al}2\text{p}$ du métal descend plus rapidement que pour les autres températures, l'intensité du signal de l'oxyde ne diminuant que de peu (fig. 26). La diffraction électronique n'indique pas la présence de la phase γ - AlF_3 . On peut alors envisager 2 hypothèses:

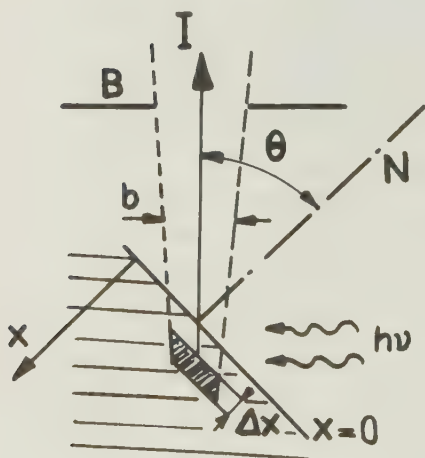
- a) Au début de la réaction il y a formation instantanée d'une couche de fluorure très mince, imperméable au HF (l'oxyde étant compris entre cette dernière et le métal), suivie d'un accroissement plus lent du fluorure par diffusion des ions Al^{3+} à travers les couches d'oxyde et de fluorure.
- b) Réaction fortement exothermique avec des gradients de température rendant les env. 20 Å d'oxyde inertes au HF, la réaction étant réglée par la diffusion des ions Al^{3+} à travers l'oxyde.

7.3 Discussion et interprétation des résultats

7.3.1 Intensités et épaisseur des films

En se référant aux modèles donnés par C.S. Fadley [71] et H. Zogg [72], on voit que l'intensité des photo-électrons est :

$$dI(\theta, x) = Cte \cdot J_{RX} D(x) \cdot \sigma \cdot \frac{b \cdot h}{\cos \theta} dx d\Omega \exp\left(-\int_0^x d\xi / \Lambda(\xi) \cos \theta\right)$$



Le nombre d'électrons dans l'élément de volume

$$\Delta V = \frac{b \cdot h}{\cos \theta} \cdot x \text{ est :}$$

$J \cdot D(x) \cdot \sigma \cdot \Delta V \cdot \Delta \Omega$ où b et h sont les constantes du spectromètre.

Figure 31

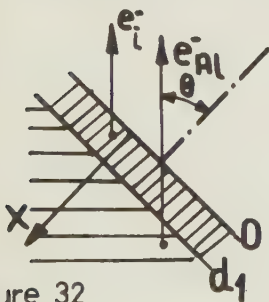
L'intensité totale devient :

$$I(\theta) = J_{RX} \frac{K}{\cos \theta} \int_0^{\infty} D(x) dx \exp\left(-\int_0^x d\xi / \Lambda(\xi) \cos \theta\right) \quad (7.1)$$

$K = \Delta \Omega \cdot b \cdot h = \text{cte de l'instrument}$, $I(\theta) = \text{intensité des } e^-$
 $J_{RX} = \text{intensité des RX}$
 $D(x) = \text{densité atomique}$
 $\Lambda(x, E) = \text{libre parcours moyen des } e^- \text{ (déplacement inélastique)}$

$\Lambda(x, E)$ provient de la loi d'absorption $I = I_0 \exp(-x/\Lambda)$.
 C'est une fonction de l'énergie cinétique E des photo-
 électrons. Nous avons considéré $\theta = 45^\circ$ dans notre expérience,
 la pénétration des e^- devient $x = \sqrt{2}d$ avec d épaisseur du
 film.

a) Modèle à deux couches



L'intensité du métal pour l'angle solide $\theta = 45^\circ$ est :

$$I_{A1} = K' \int_{d_1}^{\infty} D_{A1}(x) \exp\left(-\left(\frac{\sqrt{2}}{\Lambda_{ox}} \int_0^{d_1} d\xi + \frac{\sqrt{2}}{\Lambda_{A1}} \int_{d_1}^x d\xi\right) \cos \theta\right) dx$$

$$K' = K \cdot J_{RX} \cdot \sigma_{A1}$$

Figure 32

En admettant les films étudiés homogènes et si l'on néglige la
 dispersion de la contamination, l'intensité des photo-électrons
 Al_{2p} pourra s'écrire : $I_{A1} = K' \cdot D_{A1} \cdot \Lambda_{A1} \exp(-d_1 \sqrt{2} / \Lambda_i \cos \theta)$

$$\Lambda_i = \Lambda_{Al_{2p}}(AlF_3) \text{ ou } \Lambda_{Al_{2p}}(Al_2O_3)$$

Pour la couche d'oxyde ou de fluorure (i):

$$I_i = K \cdot J_{RX} \cdot \sigma_i \cdot D_i \int_0^{d_1} \exp\left(-\int_x^0 \frac{d\xi \cdot \sqrt{2}}{\Lambda_i}\right) dx$$

d'où la relation:

$$I_i = K \cdot J_{RX} \cdot \sigma_i \cdot D_i \cdot \Lambda_i (1 - \exp(-d_1 \sqrt{2}/\Lambda_i))$$

$$I_i = I_{Al2p}(AlF_3) \text{ ou } I_{Al2p}(Al_2O_3)$$

Rapport des intensités :

$$\frac{I_{Al}}{I_i} = \frac{D_{Al}}{D_i} \cdot \frac{\sigma_{Al}}{\sigma_i} \cdot \frac{\Lambda_{Al}}{\Lambda_i} \cdot \frac{1}{\exp(\sqrt{2}d_1/\Lambda_i) - 1} \quad (7.2)$$

Si l'on fait la simplification $\sigma_{Al} \approx \sigma_i$ avec $\sigma = A/N_{AV} \rho \Lambda$

A = poids atomique, ρ = densité

Pour $10 < \Lambda(1keV) < 20 \text{ \AA} = \sigma \sim 1 \text{ \AA}^2$

$$\frac{I_{Al}}{I_i} = \frac{D_{Al}}{D_i} \cdot \frac{\Lambda_{Al}}{\Lambda_i} \cdot \frac{1}{\exp(\sqrt{2}d_1/\Lambda_i) - 1} \quad (7.3)$$

L'épaisseur d_1 peut être déterminée par l'équation

$$d_1 = \Lambda_i / \sqrt{2} \cdot \ln(D_{Al}/D_i \cdot \Lambda_{Al}/\Lambda_i \cdot I_i/I_{Al} + 1) \quad (7.4)$$

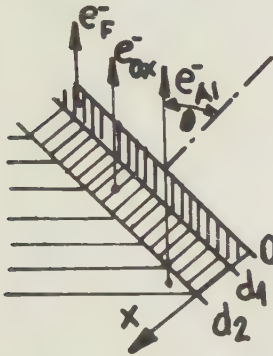
D_{Al} = densité atomique de l'atome étudié dans le substrat

D_i = densité atomique de l'atome étudié dans la couche.

Λ pour $E_K = 1 \text{ keV}$ est connue pour un grand nombre de métaux et composés. Dans nos calculs nous avons pris pour les

photo-électrons Al2p ($E_K = 1200$ eV), $\Lambda_{Al} = 19 \text{ \AA}$ [73] et $\Lambda_{Al_2O_3} = 13 \text{ \AA}$ [74].

b) Modèle à trois couches



L'intégration de la relation
(7.1) donne :
intensité totale du métal,

Figure 33

$$I_{Al} = K \cdot J_{Rx} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Al} \int_{d_2}^{\infty} \exp \left[- \left(\int_0^{d_1} \frac{d\xi \cdot \sqrt{2}}{\Lambda_{AlF_3}} + \int_{d_1}^{d_2} \frac{d\xi \cdot \sqrt{2}}{\Lambda_{ox}} + \int_{d_2}^x \frac{d\xi \cdot \sqrt{2}}{\Lambda_{Al}} \right) dx \right]$$

$$I_{Al} = K \cdot J_{Rx} \cdot \sigma_{Al} \cdot D_{Al} \cdot \Lambda_{Al} \cdot \exp \left[- (d_1 / \Lambda_F + (d_2 - d_1) / \Lambda_{ox}) \sqrt{2} \right]$$

Fluorure :

$$I_F = K \cdot J_{Rx} \cdot \sigma_F \cdot D_F \int_0^{d_1} \exp \left[- \int_0^x \frac{d\xi}{\Lambda_F} \sqrt{2} \right] dx$$

$$I_F = K \cdot J_{Rx} \cdot \sigma_F \cdot D_F \cdot \Lambda_F \left[1 - \exp(-d_1 \cdot \sqrt{2} / \Lambda_F) \right]$$

En tenant compte des simplifications admises, le rapport
des intensités donne :

$$\frac{I_{Al}}{I_F} = \frac{D_{Al}}{D_F} \cdot \frac{\Lambda_{Al}}{\Lambda_F} \cdot \frac{1}{\exp(d_1 \sqrt{2} / \Lambda_F) - 1} \cdot \exp \left[- (d_2 - d_1) \sqrt{2} / \Lambda_{ox} \right] \quad (7.5)$$

Le rapport entre les intensités de l'aluminium et de l'oxyde sera indépendant du pouvoir d'absorption du fluorure, on pourra poser comme pour (7.3):

$$\frac{I_{Al}}{I_{ox}} = \frac{D_{Al} \cdot \Lambda_{Al}}{D_{ox} \cdot \Lambda_{ox}} \cdot \frac{1}{\exp \frac{(d_2 - d_1) \sqrt{2}}{\Lambda_{ox}} - 1} \quad (7.6)$$

$$(d_2 - d_1) = \frac{\Lambda_{ox}}{\sqrt{2}} \cdot \ln \left[\frac{D_{Al} \cdot \Lambda_{Al}}{D_{ox} \cdot \Lambda_{ox}} \cdot \frac{I_{ox}}{I_{Al}} + 1 \right] \quad (7.7)$$

$$\frac{I_F}{I_{ox}} = \frac{D_F \cdot \Lambda_F}{D_{ox} \cdot \Lambda_{ox}} \cdot \left[\exp(d_1 \sqrt{2} / \Lambda_F) - 1 \right] \quad (7.8)$$

En tenant compte des simplifications faites dans les modèles ci-dessus, nous avons calculé quelques valeurs de d ; exprimées dans le tableau 12. Les erreurs sont évaluées à $\pm 30\%$. Le coefficient d'expansion pour la transformation oxyde fluorure est $\Delta \approx 1.96 \approx V_F / V_{ox}$, ou V_F et V_{ox} sont les volumes équivalents à 1 atgr Al.

Détermination de Λ_F

Nous avons utilisé les valeurs suivantes :

$$D_{Al} / D_{AlF_3} = 2,7 \quad D_{Al} / D_{Al_2O_3} = 1,38, \quad D_{Al_2O_3} / D_{AlF_3} = 1,96$$

$$\Lambda_{Al} = 19 \text{ \AA}, \quad \Lambda_{Al_2O_3} = 13 \text{ \AA}$$

La résolution de l'équation (7.4) par rapport à Λ_i donne

$$\Lambda_{AlF_3} \approx 15 \text{ \AA}$$

Cette valeur a été déterminée en prenant $d_{AlF_3} \approx 39 \text{ \AA}$ correspondant au couple (400°C, 5 min). On admet qu'à ce point l'oxyde est complètement transformé en fluorure et le métal n'est pas encore attaqué par HF (fig. 25).

Traitement	$d_{Al_2O_3} (\text{\AA})$	$d_{AlF_3} (\text{\AA})$
Polissage méc. sous N_2 20 sec à l'air	9	
Al5N pol. méc. 6 mois à l'air	35	
Polissage I	19	
Polissage II	22	
Polissage III	14	
HF, 1 torr, 1 min, 500°C	(*)	21
HF, 10^{-1} torr, 20 min, 300°C	12	11
HF, 10^{-1} torr, 5 min, 400°C	-	39
HF, 10^{-1} torr, 10 min, 500°C	10	13
HF, 10^{-1} torr, 20 min, 550°C	20	7

Tableau 12

Epaisseurs des couches de fluorure et d'oxyde sur des lames d'aluminium (Al5N) déterminées par ESCA. (*) non mesurable

7.3.2. Taux de conversion

Nous avons considéré, lors des mesures faites par ESCA, la couche d'oxyde obtenue après polissage comme constituant limitatif. On considère que le degré d'avancement maximum $\xi_{\max}$ est atteint lorsque l'oxyde, d'épaisseur d_{ox}^0 est complètement transformé, c'est-à-dire lorsque $n_{ox} = 0$, $n_{ox} = m_{ox}/M_{ox}$. Si à chaque instant nous avons $n_{ox} - n_{ox}^0 = \xi$ où n_{ox}^0 est la concentration initiale d'oxyde, on aura à la fin $\xi_{\max} = -n_{ox}^0 / \nu_{ox}$, ν_{ox} = coefficient stoechiométrique. Le taux de conversion $\alpha(t)$ est défini à chaque instant [65] par : $\alpha = \xi / \xi_{\max} = 1 - n_{ox} / n_{ox}^0$. Si l'on remplace le nombre de moles d'oxyde par son épaisseur (on admet que la couche

est homogène et que l'aire observée est constante), on obtient :

$$\alpha = 1 - (d_{ox}^0 - x_{ox})/d_{ox}^0 = x_{ox}/d_{ox}^0 \quad (7.9)$$

x_{ox} = épaisseur d'oxyde transformé en fluorure

d_{ox}^0 = épaisseur initiale de l'oxyde

La couche d'oxyde est représentée par $d_1 = x_{ox} \cdot \Delta$ (fig. 33). ou bien $d_1 = \alpha(t) \cdot d_{ox}^0 \cdot \Delta$. Après introduction de cette relation dans (7.8), on peut exprimer le taux de conversion en fonction du rapport des intensités $R_\psi(t) = I_F/I_{ox}$ donné à chaque instant par l'analyseur. En posant $D_F \cdot \Lambda_F / D_{ox} \Lambda_{ox} = \Omega$, on obtient :

$$\alpha(t) = \frac{\Lambda_F}{d_{ox}^0 \cdot \Delta \cdot \sqrt{2}} \cdot \ln (R_\psi(t)/\Omega_\psi + 1) \quad (7.10)$$

avec $(\Lambda_F/d_{ox}^0 \cdot \Delta \cdot \sqrt{2}) = 0,272$ et $1/\Omega_\psi = 1.7$

$$\alpha(t) = 0.272 \cdot \ln (R(t) \cdot 1.7 + 1) \quad (7.11)$$

On peut ainsi tracer la famille de courbes $f_{T,P}(t) = \alpha$ représentées dans la figure 34.

7.3.3. Croissance des couches de fluorure

7.3.3.1 Germination initiale

La germination initialement instantanée d'une couche de fluorure très mince est une caractéristique de la réaction entre HF et les surfaces d'aluminium qui a pu être vérifiée par ESCA. L'épaisseur de cette couche initiale varie fortement avec les conditions expérimentales

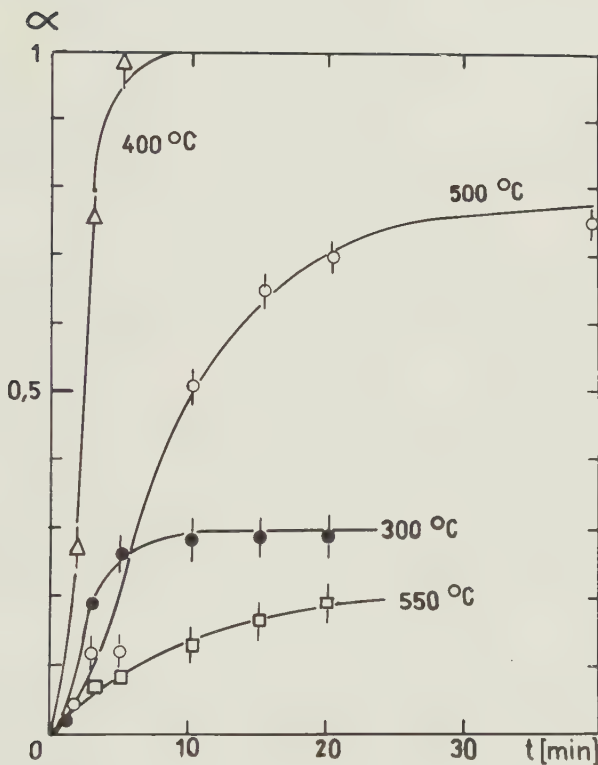


Fig. 34 : Réaction entre la couche d'oxyde à la surface d'une lame d'aluminium et le HF anhydre ($P = 10^{-1}$ torr. Les courbes sont obtenues par ESCA en mesurant les variations de l'intensité des photo-électrons Al2p de l'oxyde et du fluorure.

et l'on observe pour des films de fluorure de l'ordre de $5\text{\AA}$, des énergies de liaison $I'_{\text{Fls}} \approx 691\text{ eV}$ (fig. 20, 24, 26) qui s'accroissent avec le temps de réaction. Ce phénomène est accompagné d'un élargissement des signaux jusqu'à une valeur maximale qui peut atteindre 2 eV , se scindant ensuite en deux pics plus étroits séparés d'env. 2 eV . Les valeurs basses (690 eV) sont probablement dues aux molécules chimisorbées à l'interface $\text{AlF}_3\text{-HF}$. La diminution de l'énergie cinétique des photo-électrons est principalement donnée par l'observation des électrons Fls , les électrons $\text{Al}2p$ du fluorure ne présentant pas cet effet, à moins qu'ils soient confondus avec les électrons provenant de l'oxyde (Fig. 24, tableau 11). Cette variation d'énergie doit donc être interprétée avec une certaine prudence. Trois causes semblent être responsables de l'élargissement du signal Fls et de son déplacement : l'adsorption des molécules du gaz, la distribution des charges à la surface de l'échantillon et la formation des micro-cristaux de fluorure.

En d'autres termes, les électrons Fls vus par l'analyseur en début de réaction proviennent :

- a) du gaz adsorbé sur des sites en contact électrique avec le porte-échantillon,
- b) du gaz adsorbé sur des sites isolés,
- c) des micro-cristaux de AlF_3 en contact,
- d) des micro-cristaux de AlF_3 isolés.

Ces quatre informations arrivant simultanément de la surface de l'échantillon, alors que la couche de fluorure n'est pas encore parfaitement uniforme. (Fig. 23a et 35b) et dont l'épaisseur d_{AlF_3} peut être estimée inférieure

à $10 \text{ \AA}$, ont comme conséquence de donner un signal large s'étalant sur environ 2 eV .

Il est connu (chap. 8) que l'oxyde formé à la surface de l'aluminium ne présente pas sur tous ses points la même résistance électrique, certaines zones sont isolantes donnant deux pics Cls, l'un situé à 285 eV , l'autre ayant son énergie I'Cls $\simeq 285 \text{ eV}$. Si ces zones sont pontées entre elles par le dépôt d'une couche parfaitement conductrice d'hydrocarbures par exemple, une seule valeur I'Cls $\simeq 285 \text{ eV}$ est enregistrée. C'est peut-être ce qui pourrait se produire (fig. 20) lorsqu'au début de la réaction la couche de fluorure très fine (encore conductrice) devient uniforme par accollement des cristallites (fig. 23b, 35c). Il y a une chute de la charge qui réapparaît lorsque le film de fluorure a atteint une épaisseur suffisante. On peut établir un modèle de cette évolution en représentant une coupe de l'échantillon prise perpendiculairement au plan (fig. 35). A partir d'une certaine valeur de d_{AlF_3} , que nous estimons à environ $10 \text{ \AA}$, nous observons une augmentation rapide de l'intensité du deuxième carbone (isolé) avec diminution de Cst jusqu'à une valeur limite constante. Cette valeur correspond à une épaisseur du film de fluorure d'environ $20 \text{ \AA}$ (fig. 36).

Il est bien évident que les épaisseurs données dans la fig. 36 et le tableau 12 ne sont que des valeurs moyennes, et il est fort possible que les zones conductrices soient des régions où l'oxyde présente des défauts : très faible épaisseur, micro-porosités, joints de grains, etc. donnant naissance à des zones plus conductrices.

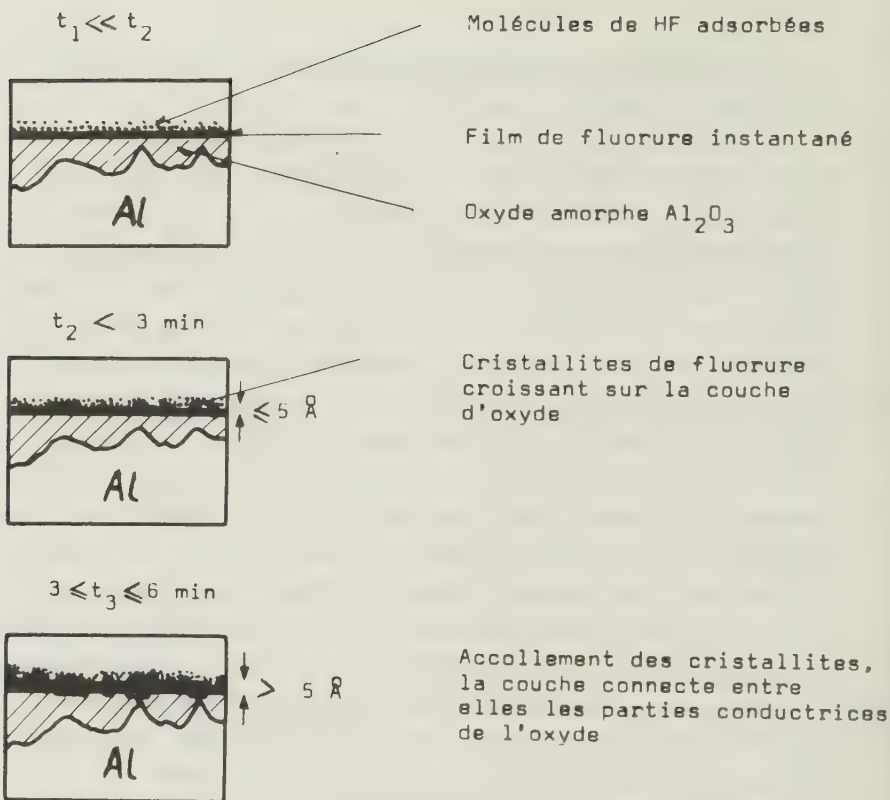


Fig. 35: Modèle expliquant le comportement de la charge et du signal Fls.

($P_{HF} = 10^{-1} \text{ torr}$, 500°C)

Nous pouvons relier la formation d'une couche conductrice au début de la réaction à la présence d'un composé hydraté de la forme $AlF_x(OH)_{3-x} \cdot yH_2O$ observé par diffraction électronique (tableau 10). Sa transformation en fluorure isolant pourrait éventuellement être la cause de l'apparition des paliers enregistrés sur les courbes données dans les figures 22, 25 et 27. Les énergies de liaisons I'Fls plus basses ne semblent pas étrangères à la présence de l'hydrate (tableaux 7 et 8).

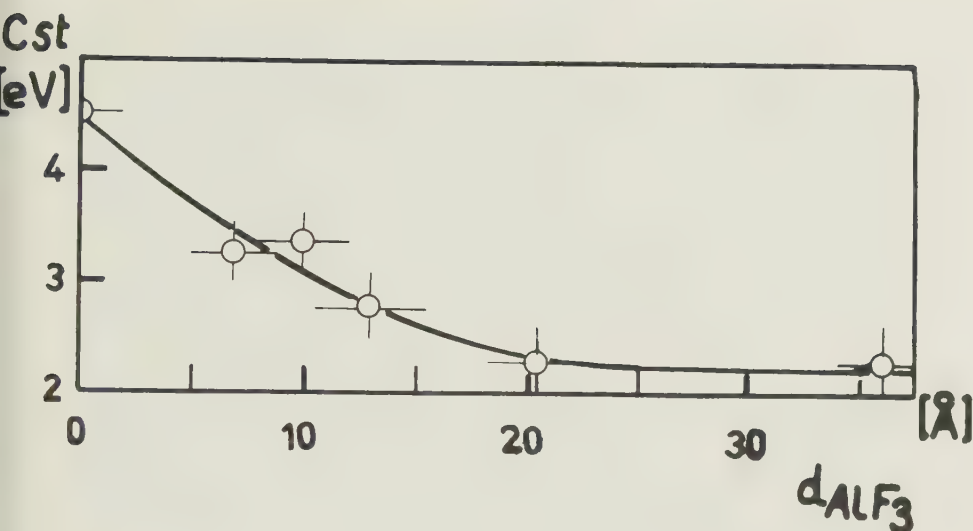


Fig. 36 : Variation de Cst en fonction de l'augmentation de l'épaisseur d_{AlF_3} de la couche de fluorure.
Cst = 290 eV - $I \cdot Cls_3$ (isolé)

7.3.3.2 Forme des courbes d'avancement et comportement de l'oxyde

Les observations faites au microscope électronique semblent nous indiquer que l'épaississement de la couche se produit d'une manière plus ou moins uniforme par la croissance individuelle de cristallites formant des micro-terrasses dont les différences de niveaux sont extrêmement faibles, non discernables par microscopie à balayage. Etant donné la complexité des courbes d'avancement représentées dans les fig. 11, 21 et 34, ainsi que la diversité des zones réactionnelles, on peut envisager que chacune de ces courbes ne soient pas le résultat d'une réaction isolée, mais comme l'a montré P. Barret [76], la somme de réactions partielles ayant lieu

simultanément dans différentes zones constituant le terrain réactionnel. Ces zones sont au début de la réaction constituées des interfaces HF-AlF_3 , $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ et $\text{AlF}_3\text{-Al}$. Suivant les indications données par ESCA, nous pouvons supposer que, dans le domaine exploré la couche d'oxyde joue un rôle important sur la régulation de la réaction (sauf peut-être à 400°C), qui contrairement à ce que l'on attendait ne se transforme pas totalement en AlF_3 . A 500°C et 60 torrs (chap. 5), la réaction entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et HF est si vive que l'on enregistre même une importante perte de masse due certainement à la sublimation du produit.

Différents commentaires sur les courbes d'avancement données dans la fig. 34 peuvent être faits :

A 550°C ($P_{\text{HF}} = 10^{-1}$ torrs), la figure 28 montre qu'il y a accroissement lent des micro-cristaux dont les faces parallèles au plan présentent des aires variant entre $0,03\mu^2$ et $0,25\mu^2$. Cette croissance est précédée par une germination instantanée formant un interface réactionnel continu (fig. 35). Il semble à première vue, comme nous l'avions déjà observé au chapitre précédent, que la croissance des cristallites soit l'étape limitative. Le facteur de conversion $\alpha(t)$ variant approximativement selon l'expression $\alpha = 1 - e^{-Kt}$ avec $K \approx 13,5 \cdot 10^{-3} [\text{min}^{-1}]$, K étant la constante globale obtenue en portant $-\ln(1 - \alpha)$ en fonction du temps, $Kt \ll 1, \alpha \ll 1$. A 500°C , pour la période accélérée comprise entre 3 et 20 min, nous avons également une relation de la forme $\alpha = 1 - e^{-Kt}$ avec la constante globale $K \approx 63 \cdot 10^{-1} [\text{min}^{-1}]$, période pour laquelle $Kt > 1$ et $\alpha < 1$.

A 400°C , la période comprise entre 0 et 5 min est pratiquement linéaire avec transformation rapide de l'oxyde. Le film n'étant

plus imperméable, il apparaît ici que le domaine d'extension soit localisé à l'interface $\text{AlF}_3\text{-Al}$. La réaction à cette température répond aux conditions optimales produisant un fluorure dont les cristallites sont disposées de telle manière qu'ils permettent aux gaz d'entrer directement en contact avec le métal. Nous avons cependant observé au chap. 6 (fig. 11) qu'après avoir atteint une épaisseur suffisamment élevée, la couche devient imperméable aux molécules de HF.

A 300°C , il semble que l'oxyde ne soit pas attaqué par HF cependant, comme le montre la fig. 28c, il y a, après un temps assez long, formation de micro-cristaux de fluorure dont la forme et les dimensions sont assez comparables à celles obtenues à 550°C . La loi de croissance étant également exponentielle (ne connaissant pas exactement l'influence de l'absorbat sur l'intensité des photo-électrons, il est difficile de donner sa forme exacte). Si l'on examine les résultats donnés dans le tableau 11, on voit que le nombre d'atomes de fluor par aluminium est élevé, plus élevé que pour les températures supérieures à 400°C , ce qui à première vue semble conforme à l'équation de Langmuir [77]. Il apparaît ainsi qu'à 300°C la croissance des cristallites soit réglée par la diffusion des cations à travers la couche d'oxyde et que cet accroissement ait lieu uniquement à l'interface oxyde-gaz.

A 550°C la réaction semble, au contraire, plutôt être réglée par l'adsorption. Mais la transformation thermique éventuelle de l'oxyde pourrait avoir également une influence sur la fonction de partition des sites d'adsorption ou sur d'autres paramètres influençant la vitesse d'adsorption.

Comportement possible de l'oxyde lorsque la pression augmente

Lorsque l'on change les limites du domaine d'exploration en faisant varier la pression entre 1 et 60 torrs, on constate que pour des températures supérieures à 300°C et après des temps de réaction suffisamment longs ($t \geq 5$ min), les pics de l'oxyde ne sont plus apparents dans les spectres donnés par les électrons Al2p. La diffraction électronique et RX ne signalant aucune trace d'oxyde cristallin. Plusieurs situations peuvent être envisagées :

- a) L'oxyde amorphe restant à l'interface fluorure-métal se recouvre d'un film de fluorure épais qui absorbe les photos-électrons provenant de l'oxyde (c'est ce qui pourrait se produire à 350°C).
- b) L'oxyde se transforme complètement en fluorure, la croissance de la couche étant réglée par la diffusion du gaz ($T \simeq 400^\circ\text{C}$).
- c) Lorsque la température est suffisamment élevée ($T \geq 500^\circ\text{C}$), la couche d'oxyde peut se fissurer lors de transformations allotropiques devenant ainsi perméable aux gaz et l'on enregistre une croissance rapide du fluorure. Un tel phénomène semble se produire à 550°C (chap. 6, fig. 11). Ceci pourrait expliquer également la diminution particulièrement rapide de l'intensité des électrons Al2p du métal, alors que l'intensité de l'oxyde reste constante (fig. 25a).

7.4 Conclusion générale portant sur les réactions à basse pression

Les réactions entre HF et les surfaces d'aluminium conduites à basse pression nous ont permis d'examiner l'effet de la couche d'oxyde sur la cinétique. De telles observations ont été possibles grâce à la combinaison de 3 méthodes d'analyse : ESCA, diffraction électronique et microscopie électronique.

Nous avons remarqué que les couches d'oxyde obtenues après le polissage des surfaces d'aluminium ont une importance significative sur les mécanismes réglant la formation des films de fluorure.

Les résultats obtenus par ESCA sont en accord avec ceux obtenus par thermogravimétrie, l'anomalie aux environs de 400°C a été vérifiée dans les deux cas.

D'une manière générale, on constate qu'il se forme au début de la réaction une couche instantanée de fluorure à la surface de l'oxyde. Ce phénomène est suivi par la germination plus lente de microcristaux dont la vitesse est réglée par des processus variant avec la température. Nous avons pu établir que dans le domaine exploré les étapes principales régulatrices de l'accroissement de la couche de fluorure sont les suivantes :

300°C : diffusion des cations métalliques à travers
l'oxyde

400°C : diffusion du gaz à travers la couche de fluorure

500°C : diffusion du gaz et adsorption

550°C : adsorption

L'étape limitative paraissant être la germination des cristallites.

Au début de la réaction, la présence d'hydroxyde hydraté du type $\text{AlF}_x(\text{OH})_{3-x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ dans la couche de fluorure pourrait rendre cette dernière conductrice.

Certaines simplifications nous ont permis de donner des valeurs approximatives d'épaisseurs des couches de fluorure et d'oxyde calculées en comparant les intensités des signaux $\text{Al}2p$ du métal, de l'oxyde et du fluorure. Ceci a été facilité par le fait que ces signaux étaient séparés de plus de 2 eV. Nous avons ainsi pu déterminer l'ordre de grandeur $\Lambda_{\text{AlF}_3} \approx 15 \text{ \AA}$ pour $E_{\text{cin}} \approx 1200 \text{ eV}$.

Il est à prévoir que l'orientation cristallographique des grains du métal sous-jacent ait une influence non négligeable sur la vitesse d'accroissement de la couche de fluorure. Malheureusement, il est difficile de faire une telle observation en présence de l'oxyde. Et, comme chacun le sait, l'élimination de l'oxyde à la surface de l'aluminium est loin d'être une opération facile.

8. Comportement des couches de fluorure soumises à des tensions électriques

Il a été relaté [76] que les surfaces d'aluminium chauffées et mises en contact avec des dérivés fluorés gazeux se recouvrent d'un film présentant des propriétés isolantes intéressantes. Nous nous sommes donc intéressés ici à contrôler le comportement des couches obtenues dans notre réacteur, lorsque celles-ci sont soumises à des tensions alternatives ou continues.

8.1 Tension de claquage des films minces de fluorure

8.1.1 Dispositif expérimental

La mesure de la tension de claquage effectuée sur des couches très minces produites par conversion chimique des surfaces métalliques est une opération délicate. La surface à étudier doit être complètement recouverte et ne doit pas subir de chocs mécaniques susceptibles de la blesser. A cet effet, nous avons évaporé une couche d'or d'environ 1000 Å sur une des faces de l'échantillon tenu entre deux blocs en céramique, l'électrode étant ainsi intimement liée au film de fluorure. La couche d'or est étendue jusque sur la céramique d'où le contact peut être facilement établi. L'autre électrode étant constituée de l'aluminium qui, comme l'indique la figure 37 est connectée par une feuille mince d'aluminium pincée entre la céramique et l'échantillon.

Les épaisseurs des couches de fluorure ont été déterminées approximativement par microscopie à balayage.

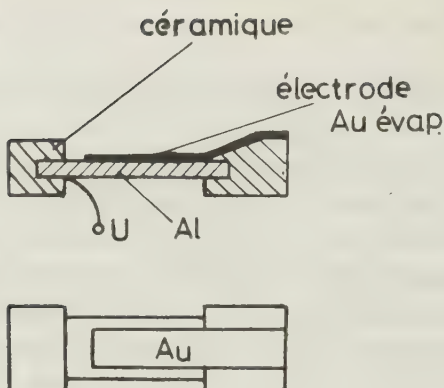


Fig. 37

Disposition de l'échantillon pour la mesure de la tension de claquage du film de fluorure formé lors de la réaction entre Al (99.999%) et HF anhydre. L'électrode d'or d'env. 1000 Å a été produite par évaporation. Cette disposition permet l'observation de la surface au moyen d'un microscope optique.

Lors de la mise sous tension, la surface a été observée au microscope optique. Il a été ainsi possible d'examiner sa transformation avec l'augmentation de la tension. Aux endroits où la couche présente des défauts (court-circuits), il y a apparition de gradients de courant importants (la couche conduit pendant un très court instant), puis ces défauts sont éliminés par sublimation de l'or et du fluorure, phénomène de "self-cicatrisation" bien connu dans la technique des condensateurs. La conséquence de l'élimination des défauts se traduisant par une diminution de la surface active. Il semble donc possible de pouvoir améliorer les propriétés isolantes de la couche en la soumettant à des tensions de choc adéquates.

8.1.2 Résultats

Par l'intermédiaire du dispositif décrit ci-dessus, il nous a été possible d'appliquer des tensions comprises entre 30 et 300 v/ μ . Les couches étudiées ayant été obtenues après la réaction de surfaces d'aluminium, polies selon les traitements I, II et III, avec HF anhydre ($P_{HF} \approx 50$ torrs ; $T = 300, 450, 500$ et 550°C). Sous ces conditions expérimentales, il ne nous a pas été possible d'obtenir des couches

isolantes sur des échantillons possédant encore l'oxyde naturel, un simple nettoyage ne paraissant pas suffisant. Les meilleurs résultats ont été obtenus après les polissages I et III ; Les couches de fluorure dont les épaisseurs étaient comprises entre 0,5 et 2,5 μ ont tenu des tensions alternatives (50 Hz) et continues supérieures à 100 v/ μ . Lorsque le traitement s'effectue à 450°C et 50 torrs HF pendant 20 min, puis sous vide ($\sim 10^{-2}$ torr) à 550°C pendant env. 10 min, la couche d'env. 2 μ d'épaisseur peut résister à des tensions de l'ordre de 600 volts. Les tensions de claquage données ci-dessus sont les tensions pour lesquelles la couche de fluorure est complètement détruite, mettant les deux électrodes en court-circuit. Elles pourraient également être définies en fonction du rapport de l'aire de la surface encore active par l'aire de la surface "détruite". La mesure des variations de la capacité avec l'augmentation de la tension rend directement compte de ce rapport.

8.2 Mesure de l'angle de perte et de la capacité

Ces mesures ont été effectuées en utilisant la cellule schématisée dans la figure 38. Le pont de Schering (Tettex) utilisé ne possédant pas de dispositif permettant de travailler à différentes fréquences, nous avons été contraints d'effectuer nos mesures à 50 Hz uniquement.

8.2.1 Dispositif expérimental

La cellule de mesure Z_x a été connectée à un pont de Schering classique. La condition d'équilibre du pont est indépendante de la fréquence, s'il est équilibré pour 50 Hz les distortions éventuelles du réseau ne perturbent pas les mesures, seules les distortions provenant de la non-linéarité de C_x et R_x sont enregistrées. Le déplacement de la figure de Lissajou donnée par l'oscilloscope peut être compensé par

R_3 , C_4 et R_4 . C étant une capacité étalon de 101,7 pF.
A l'équilibre, nous avons $Z_x/Z_2 = Z_3/Z_4$ d'où l'on obtient
les relations $C_x = C_2 \cdot R_4/R_3$ et $\tan \delta = R_4 \cdot C_4 \cdot \omega$

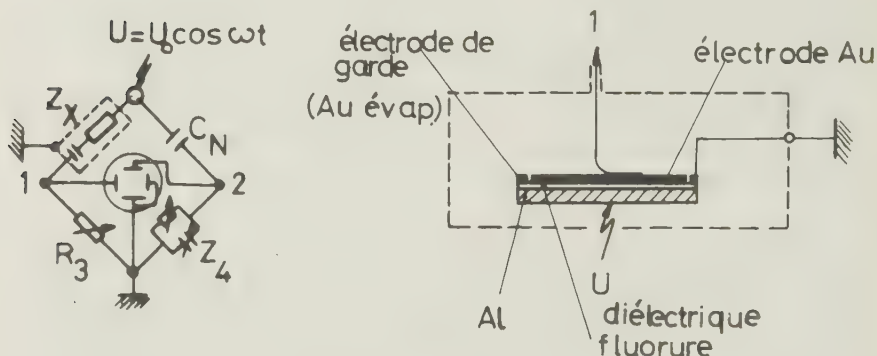


Fig. 38 Pont de Schéring et cellule de mesure utilisés pour la mesure de la $\tan \delta$ et de la capacité de films minces de fluorure produits à la surface d'échantillons en aluminium.

8.2.2 Résultats

Les valeurs des $\tan \delta$ obtenues ont varié entre 0,9 et 0,05 pour des tensions alternatives de 50 Hz comprises entre 10 et 300 v/ μ .

Les échantillons électropolis (I) traités à 450°C puis à 550°C ont, comme écrit plus haut, donné l'angle de perte le plus faible, avec $\tan \delta = 0,05$ et ne variant pas avec la tension appliquée. Il est intéressant de remarquer qu'après le traitement des échantillons à 350 et 550°C ($40 \leq P_{HF} \leq 60$ torrs) aucune mesure de $\tan \delta$ n'a pu être effectuée, la couche paraissant conductrice.

Après avoir mis les faces de lames électropolies 20 min en

contact avec HF à la température de 500°C et une pression d'environ 60 torrs, nous avons observé une variation de la $\text{tg } \delta$ et de la capacité avec l'accroissement de tension (fig. 39). Ceci étant probablement dû à une transformation morphologique du produit de réaction et à une diminution de la surface effective du diélectrique comme remarqué plus haut.

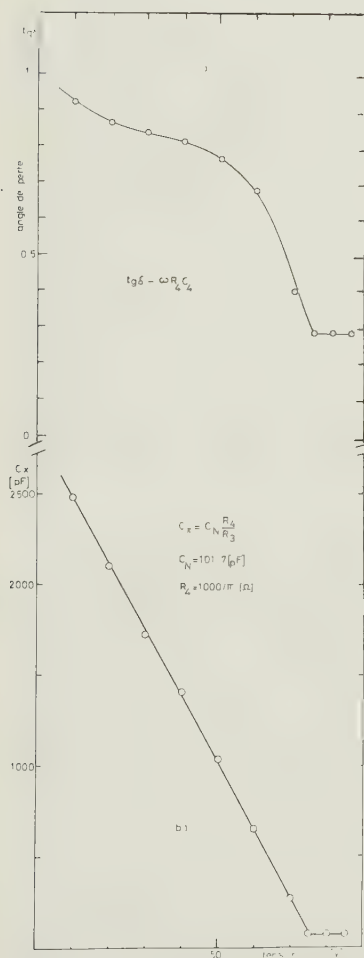


Fig. 39

Variations de la $\text{tg } \delta$ et de la capacité avec l'augmentation de la tension.

Le diélectrique formé de la couche de fluorure est obtenu par la réaction des surfaces d'une lame d'Al (5N, polycristallin) électropolys et le HF anhydre (P = 60 torrs, 20 min, 500°C).

8.3 Conclusion relative au comportement des couches de fluorure soumises à des tensions électriques

Les auteurs cités plus haut [78] ont donné dans leur brevet des tensions de claquage de l'ordre de $(500 \text{ v}/\mu)$ nous paraissant des valeurs prises à l'aide d'une électrode rigide n'appuyant que sur certains points de l'isolant. Des couches d'oxyde obtenues par anodisation, par chauffage à l'air ou par traitement dans l'eau distillée bouillante de l'aluminium peuvent donner des "tensions de claquage par point" de plusieurs centaines de volts (il est difficile de connaître l'épaisseur de l'oxyde à ces endroits), alors qu'elles sont parfaitement conductrices lorsqu'on les recouvre d'or. Il ne nous a donc pas été possible de faire des comparaisons avec des couches obtenues par oxydation du métal. Pour des épaisseurs identiques, nous n'avons rencontré aucun film produit par conversion chimique des surfaces d'aluminium capable de résister, aux mêmes conditions expérimentales, à des tensions aussi élevées.

Ces couches de fluorure présentent en outre une résistance considérable aux agents corrosifs et adhèrent parfaitement au métal lors de déformation mécaniques.

Les résultats obtenus ci-dessus semblent confirmer les informations données par ESCA et diffraction concernant la présence d'un produit conducteur se transformant lorsque la température augmente. C'est ce qu'il paraît se produire lorsque l'on passe de 450 à 550°C , la couche obtenue résistant alors à des tensions comprises entre 100 et $300 \text{ v}/\mu$, tandis que $0,05 \leq \text{tg} \delta \leq 0,4$ pour des épaisseurs de film variant entre $1,5$ et 4μ .

9. Résumé

L'étude de la réaction entre le fluorure d'hydrogène anhydre et les surfaces polies de l'aluminium a nécessité un appareillage complexe et une technologie particulière. L'analyse de la phase gazeuse a été faite au moyen d'un spectromètre de masse quadrupolaire.

Les températures d'essai étaient comprises entre 300 et 550°C pour des basses et moyennes pressions. Les produits de réaction ont été analysés par diffraction RX et diffraction électronique ainsi qu'au moyen d'un spectromètre à photo-électrons induits par des rayons X (ESCA ou XPS).

Le fluorure d'aluminium résultant de la réaction se présente généralement pour des températures inférieures et égales à 500°C sous deux formes allotropiques γ -AlF₃ et α -AlF₃. Pour des températures inférieures à 500°C, nous avons constaté la formation d'un produit hydraté cubique de la forme AlF_x(OH)_{3-x} · nH₂O qui semble disparaître lorsque la température dépasse 450°C.

Les phases γ -AlF₃, α -AlF₃ et l'hydroxyde hydraté ont pu être isolés par décomposition thermique de (NH₄)₃AlF₆ et déhydratation de AlF₃·3H₂O.

La cinétique a été suivie par thermogravimétrie pour des réaction à pressions moyennes, tandis qu'à basse pression nous avons eu recours à ESCA. Par les deux méthodes, nous avons pu observer une irrégularité aux alentours de 400°C, soit au point de transition γ -AlF₃ → α -AlF₃ où la vitesse de réaction est particulièrement élevée à la suite d'un changement de régime. Les courbes sont généralement de la forme exponentielle, tandis que la vitesse d'accroissement des couches varient linéairement avec la pression.

Lors de réaction sur différents composés de l'aluminium, nous avons remarqué qu'à 500°C le corindon et le sulfate d'aluminium sont inertes à l'attaque du HF anhydre, tandis que les oxydes hydratés réagissent instantanément pour donner α -AlF₃.

Jusqu'à environ 330°C, l'aluminium métallique n'est pratiquement pas attaqué par HF anhydre.

La présence d'humidité est catastrophique, le métal étant rapidement détruit, tandis qu'au contraire la présence d'oxygène semble inhiber la réaction.

A basse pression, il nous est apparu que la couche d'oxyde joue un rôle important et peut contrôler le mécanisme régulateur de la réaction. Les différents modes de polissage ont donc été étudiés.

Les mesures des propriétés isolantes des couches de fluorure ont montré que des tensions de plusieurs centaines de volts peuvent être appliquées à des films dont les épaisseurs ne dépassent pas 2 μ , tandis que la tg δ est comprise entre 0,9 et 0,05 suivant les conditions opératoires.

Bibliographie

- [1] E.L. Muetterties and J.E. Castle, J. Inorg. Nucl. Chem. 18 (1961) 148
- [2] Brown P.E., Ckabtsee J.M., Ducon J.F., J. Inorg. and Nuclear Chem. 1 (1955) 202
- [3] von Wartenberg H.Z., Anorg. + Allg. Chem. 241 (1939) 381
- [4] E. Skinner, Chem. Eng. 65 (1958) 137
- [5] J. Gillardeau, thèse université de Paris (1967)
- [6] Y. Macheteau, thèse université de Paris (1973)
- [7] J.H. Simons, Fluorine Chemistry, Acad. Press New York (1954)
- [8] H.J. Emélius, The chemistry fluorine and its compounds, Acad. Press New York (1969)
- [9] Mervin E. Runner, G. Balog, M. Milpatrick, J. Am. Soc. 78 (1956) 5183
- [10] J. Shamir and A. Netzer, J. Sci. Instr. 1 (1968) 770
- 11 I. Sheft, A.J. Perkins and H.H. Hyman, J. Inorg. Chem. 35 (1973) 3677
- [12] R.L. Jarry and W. Davis, Jr, J. Phys. Chem. 57 (1953) 600
- [13] J.H. Hu, D. White, H.L. Johnson, J. Am. Soc. 75 (1953) 1232
- [14] J.W. Armitage, P. Gray, P.G. Wright, J. Chem. Soc. (1963) 1796
- [15] E.V. Frank, F. Meyer, Z. Elektrochem. 63, 5 (1959), 571

- [16] J.H. Simons and J.W. Bouknight, J. Am. Chem. Soc. 54
(1932) 129
- [17] K. Fredenhagen and J. Dahmlos, Z. Anorg. Allgem. Chem.
178 (1929) 272
- [18] J.H. Simons, R.D. Dresdner, J. Am. Chem. Soc. 66
(1944) 1070
- [19] M.E. Runner, G. Balog and M. Kilpatrick, J. Am. Chem.
Soc. 78 (1956) 5183
- [20] F. Hanic, K. Matiasovsky, D. Stempelova and Malinovsky,
Acta Chem. Acad. Sci. Hung. 32 (1962) 309
Chem. Abstr. 58 (1963) 3977f
- [21] F. Hanic and Stempelova "Theory and structure of complex
compounds" Ed. The Macmillan Co, New York (1964) p. 429
- [22] D.B. Shirn, D.S. Crocket and H. Haendler, Inorg. Chem.
5 (1966) 1927
- [23] JANAF Thermochemical Tables, the Dow Chemical Co,
Midland, Michigan, sept. 30, (1965)
- [24] W.P. Witt and R.F. Barrow, Trans. Faraday Soc. 55
(1959) 730
- [25] R.L. Thakur, E.J. Rock and R. Pepinsky, Am. Mineralogist
37 (1952), 695
- [26] Encyclopedeia of Chem. Techn. "Fluorine compounds"
sec. ed. 9 (1966) 527
- [27] W.F. Ehret and F.J. Frere, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945)
64
- [28] R. Chaudross, Acta Cryst 17 (1964) 1477
- [29] D.R. Lide Jr, "High temperature microwave Spectroscopy"
in Natl. Bur. Std. (US), Rept. no 8504, US Govt. Printing
Office, Washington, D.C. (1964) p.p. 57-72
- [30] T.C. Ehlert and J.L. Margrave, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964)
3901

- [31] Corvley and Scott, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 105
- [32] M.H. Read, Bell Telephone Labs. S. Murry Hill, New Jersey (1958)
- [33] C.K.Jørgensen, H. Berthou, Matematisk-fysiske Meddelelser 38, no 15 (1972)
- [34] J. Painot and J. Augustynski, Electrochim. Acta 20 (1975) 147
- [35] J. Augustynski, H. Berthou and J. Painot (à paraître)
- [36] K. Siegbahn, C. Nordberg, A. Fahlman, R. Nordsag, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, Nova Acta Regiae Societatis scientiarum Upsaliensis Ser. IV, Vol. 20 (1967)
- [37] D.A. Shirley, Electron spectroscopy, North-Holland publishing Co (1972)
- [38] W.C. Price, F.R.S. and D.W. Turner, philosophical transactions of the royal society of London, 268, Number 1184, (Nov. 1970)
- [39] G. Hohlneicher, Berichte der Bunsen-Gesellschaft 78 11 (1974)
- [40] C.K. Jørgensen and H. Berthou, Chem. Phys. Letters 31 (1975) 416
- [41] W. Bremser, Topics in Current Chemistry 36 (1973) 1
- [42] H. Berthou, Thèse université de Paris (1976)
- [43] C.K. Jørgensen, Structure Bonding, 24 (1975)
- [44] C.K. Jørgensen, Chimia 25 (1971) 213
- [45] H. Berthou and C.K. Jørgensen, Analyt. Chem. 47 (1975) 482
- [46] C.D. Wagner, Analyt. Chem. 44 (1972) 1050

- [47] H. Reather, Encyclopedeia of Physics, Structural Research PH XXXII (1957) 443
- [48] K. Sasvári and A. Zalai, Acta Geologica Ac. Sc. Hungaricae 4 (1957) 415
- [49] R. Scholder and M. Mausmann, Z. anorg. all. Chem. 321 (1963) 246
- [50] O. Hauschild, Z. anorg. all. Chem. 324 (1963) 15
- [51] M.K.B. Day and V.J. Hill, Nature 170 (1952) 539; J. Phys. Chem. 53 (1953) 946
- [52] A. Bauner, R. Caruba, G. Turco, C.R. Acad. Sc. Paris t. 271 (1970) D-1
- [53] M.J. Pryor, Oxidation of Metals 3 (1971) 271
- [54] H. Krueger and S.R. Pollak, Surf. Sci. 30 (1972) 280
- [55] W.J. Bernard and J.J. Randall, J. Electrochem. Soc. 107 6 (1960) 483
- [56] W. Vedder and D.A. Vermilyea, Trans. Farad. Soc. 65 (1969) 561
- [57] A. Domony, Aluminium 6, 37 (1961) 351
- [58] F. Freund and M. Hamich, Fortschr. Miner. 48, 2 (1971) 243
- [59] C.K. Jørgensen, Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland publishing Co., Amsterdam, London (1971)
- [60] P.H. Citrin, Phys. Rev. Let. 31, 19 (1973) 1164
- [61] D. Pitton, C.K. Jørgensen, H. Berthou, Chem. phys. Letters 40 (1976) 357
- [62] P. Barret, L.C. Dufour, D. Delafosse, Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of solids, Schenectady, New-York (1968)
- [63] W. Meierhoefer, Dissertation, Universität Zürich (1972)
- [64] P. Schmoker, Dissertation, Universität Zürich (1974)

- [65] P. Barret, cinétique hétérogène, Gauthier-Villars (1973)
- [66] C. Wagner, Pittsburg International Conference on Surface Reaction (1948)
- [67] N. Cabrera, The oxidation of metals, R.H. Kington semi-conductor surface physics, University of Pennsylvania Press (1956), 327
- [68] W.B. Pilling, R.E. Bedworth, J. Inst. Met. 1 (1923), 529
- [69] R. Holm, S. Storp, J. Elect. Spect. and Rel. Phen. 8 (1976) 139
- [70] $\text{AlOOH} + \text{HF}$ ne figure pas dans le tableau 8, la réaction était telle que la plus grande partie de la charge quittait le port-échantillon à chaque expérience, ce phénomène était beaucoup moins important pour les autres composés.
- [71] C.S. Fadley, J. Elect. Spectr. and Rel. Phen. 5 (1974) 725
- [72] H. Zogg, Dissertation Nr. 5296 ETH-Zürich, (1974)
- [73] H. Kanter, Phys. Rev. B1 (1970) 2357
- [74] M. Klasson, J. Hedman, A. Berndtsson, R. Nilsson, C. Nordling and P. Metnik, Physica Scripta 5 (1972) 93
- [75] N.F. Mott, Trans. Farad. Soc. 43 (1947) 442; J. Chim. Phys. 44 (1947) 172
- [76] P. Barret, Comptes Rendus, 271, C (1970) 893
- [77] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1915) 2221 ; 40 (1918) 1316
- [78] S.S. Flaschen, P.D. Garn, Patent US priorité 22.10.58, Western Electric Co. N.Y., BDP 1 192 720

